

Quantifizierung saurer Lewis- und Brønsted-Zentren auf Festkörperoberflächen

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des akademischen Grades

d o c t o r r e r u m n a t u r a l i u m

(Dr. rer. nat.)

im Fach Chemie

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Humboldt-Universität zu Berlin

von

Dipl. Chem. Felix Terence Hemmann

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin

Prof. Dr. Jan-Hendrik Olbertz

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

Prof. Dr. Elmar Kulke

Gutachter: 1. Prof. Dr. Erhard Kemnitz

2. Prof. Dr. Christian Jäger

3. Prof. Dr. Michael Hunger

Tag der mündlichen Prüfung: 20.02.2015

Kurzfassung

Ziel der vorliegenden Promotionsarbeit war die Entwicklung einer Methode zur Quantifizierung saurer Zentren auf Festkörperoberflächen mittels ^{15}N -Festkörper-NMR-Spektroskopie von adsorbierten Pyridinmolekülen. Die ^{15}N -Festkörper-NMR von adsorbiertem Pyridin ermöglicht die Unterscheidung verschiedener Arten von sauren Zentren, wie Lewis- und Brønsted-Zentren. Die Bestimmung der Art und der Konzentration auftretender saurer Zentren ist entscheidend, um die katalytische Aktivität fester Katalysatoren in einer Reaktion zu verstehen.

Da ^{15}N -NMR-Messungen zumeist zeitaufwendig sind, wurde in dieser Arbeit eine zeitoptimierte Messroutine entwickelt, die auf der Messung von ^{15}N -Einzelpuls-Spektren mit kurzen Pulswiederholzeiten beruht. Um diese Spektren quantitativ auswerten zu können, müssen die detektierten NMR-Signale bezüglich ihrer T_1 -Relaxation korrigiert werden.

Zudem treten in ^{15}N -Einzelpuls-NMR-Spektren oft starke Störungen der Basislinie auf. Zur Unterdrückung dieser Störsignale wurde die EASY-Methode entwickelt, die auf der Messung von zwei schnell aufeinander folgenden Spektren basiert. Mittels dieser Methode können auftretende Störsignale in quantitativen ^{15}N -NMR-Spektren unterdrückt werden.

Die entwickelte zeitoptimierte Quantifizierungsmethode wurde an zwei Probenserien von festen Säuren getestet; zum einen an Aluminiumhydroxidfluoriden, als Vertreter von Verbindungen mit stark sauren Zentren, und zum anderen an hydroxylierten Magnesiumfluoriden, als Vertreter schwach saurer Verbindungen. Der Vergleich mit anderen quantitativen Methoden zeigte, dass die ^{15}N -Festkörper-NMR-Spektroskopie von adsorbiertem Pyridin hervorragend für die Quantifizierung saurer

Zentren geeignet ist und Einblicke in die katalytische Aktivität fester Katalysatoren ermöglicht.

Schlagwörter

saure Katalysatoren, MAS-NMR-Spektroskopie, FTIR-Spektroskopie, Katalysatorvergiftung, Sol-Gel-Synthese, Fluoride

Abstract

The aim of the present dissertation was to develop a method for the quantification of acidic sites on solid surfaces by ^{15}N solid-state NMR with pyridine as probe molecule. ^{15}N NMR of adsorbed pyridine allows to distinguish different types of acidic sites like Lewis and Brønsted sites. The determination of the kind and concentrations of occurring acidic sites is crucial to understand the catalytic activity of a solid catalyst in a reaction.

^{15}N NMR measurements are often time-consuming. Hence, a time-optimized NMR quantification procedure was developed which uses ^{15}N single pulse spectra with short pulse repetition delays. For quantitative analysis of these spectra, occurring signals were corrected according to their T_1 relaxation.

Furthermore, often strong baseline disturbances are observed in single pulse spectra. For the suppression of these disturbances, the EASY method was developed. The EASY method uses two successive scans to obtain quantitative NMR spectra, in which baseline disturbances are suppressed.

The developed time-optimized method for the quantification of acidic sites was applied on two series of samples. One series of aluminum hydroxide fluorides as representatives of catalysts with strong acid sites and one series of hydroxylated magnesium fluorides as representatives of weak acidic catalysts. The comparison with other quantitative methods shows that ^{15}N solid-state NMR of adsorbed pyridine is an excellent method for the quantification of acidic sites, because insights in the catalytic activity of a catalyst can be gained.

Keywords

Acid solids, solid state NMR spectroscopy, FTIR spectroscopy, poisoning of catalysts, Sol-gel synthesis, fluorides

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	VIII
1 Einleitung	1
2 Theorie und mathematische Grundlagen der verwendeten quantitativen Methoden	5
2.1 Temperatur-programmierte Desorption	5
2.2 Schrittweise Vergiftung des Katalysators	7
2.3 FTIR-Spektroskopie	10
2.4 ^{15}N -Festkörper-NMR-Spektroskopie	15
3 Zeitoptimierte Quantifizierung mittels ^{15}N-Festkörper-NMR-Spektroskopie	17
3.1 Pyridin als Sondenmolekül	17
3.2 Unterdrückung von Störsignalen in Einzelpulsspektren	20
3.3 Zeitoptimierte ^{15}N -EASY-MAS-NMR-Messungen	23
3.4 Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1	26
3.5 Messungen gegen internen Standard	29
4 Weitere Methoden zur Quantifizierung saurer Zentren	31
5 Die Säurestärke fester Säuren	36
6 Beweglichkeit von Pyridin auf sauren Oberflächen	39
6.1 ^{15}N -EASY-MAS-NMR-Spektren	40
6.2 1D-Austauschexperimente	44
6.2.1 Selektion der stark adsorbierten Pyridinsignale	44
6.2.2 Veränderung der Signalflächen mit der Austauschzeit	45
6.2.3 Austauschspektren mit T_1 korrigierten Signalflächen	48

6.3	Diskussion der Signalplateaus	50
6.4	Zusammenfassung	53
7	Hydroxylierte Magnesiumfluoride	55
7.1	Temperatur-programmierte Desorption von Ammoniak	56
7.2	¹⁵ N-MAS-NMR-Spektroskopie	58
7.3	Schrittweise Vergiftung des Katalysators	63
7.4	Quantitative FTIR-Spektroskopie	67
7.4.1	Ungemörserte Proben	67
7.4.2	Gemörserte Proben	72
7.4.3	Adsorption bei erhöhter Temperatur	75
7.4.4	Vergleich der molaren Extinktionskoeffizienten unter verschiedenen Bedingungen	79
7.4.5	Vergleich der bestimmten Konzentrationen an sauren Zentren	82
7.5	Zusammenfassung	86
8	Aluminiumhydroxidfluoride	89
8.1	Charakterisierung der Katalysatoren	90
8.2	Quantifizierung der sauren Zentren	91
8.2.1	Temperatur-programmierte Desorption	91
8.2.2	¹⁵ N-MAS-NMR-Spektroskopie	94
8.2.3	Schrittweise Vergiftung des Katalysators	98
8.3	Vergleich der Quantifizierungsergebnisse	102
8.4	Katalytische Aktivität der Probenserie	105
8.4.1	Vergleich der katalytischen Aktivität mit den Konzentrationen an sauren Zentren	108
8.5	Zusammenfassung	109
9	Zusammenfassung & Ausblick	111
10	Experimenteller Teil	117
10.1	Synthese	117
10.1.1	Synthese der Aluminiumhydroxidfluoride	117
10.1.2	Synthese der hydroxylierten Magnesiumfluoride	118

10.2 Analytische Methoden	118
10.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)	118
10.2.2 Stickstoff-Sorptionsisothermen	118
10.2.3 Temperatur-programmierte Desorption	118
10.2.4 FTIR-Spektroskopie	119
10.2.5 NMR-Spektroskopie	120
10.3 Katalyse und SVK	122
10.3.1 Xylose zu Furfural	122
10.3.2 Citronellal zu Isopulegol	122
10.4 Verwendete Chemikalien	123
10.4.1 Gase	123
10.4.2 Flüssigkeiten	124
10.4.3 Feststoffe	124
Literaturverzeichnis	132
11 Anhang	133
11.1 Zusätzliche Abbildungen und Tabellen	133
Abbildungsverzeichnis	144
Tabellenverzeichnis	146

Abkürzungsverzeichnis

<i>wt%</i>	Massenprozent
BZ	Brønsted-Zentren
CP	Kreuzpolarisation
EASY	Beseitigung von Artefakten in der NMR-Spektroskopie
FTIR-Spektroskopie	Fourier-transformierte Infrarot Spektroskopie
LZ	Lewis-Zentren
MAS	Probenrotation um den magischen Winkel
NMR-Spektroskopie	Kernmagnetische Resonanzspektroskopie
PP	physisorbiertes Pyridin
RSEcho-Experiment	rotationssynchrones Echo-Experiment
SP-Experiment	Einzelpuls-Experiment
SVK	Schrittweise Vergiftung des Katalysators
TMP	Trimethylphosphin
TMPO	Trimethylphosphinoxid
TOF	Umsatzrate
TPD	Temperatur-programmierte Desorption
WB	Pyridin adsorbiert über Wasserstoffbrücken
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

1 Einleitung

Katalysatoren sind das Salz in der Suppe der Chemie. Bei rund 90% aller industriell produzierten Chemikalien kommt an mindestens einer Stelle ein Katalysator zum Einsatz. Die Verwendung von Katalysatoren bietet verschiedene Vorteile. So kann durch den Einsatz von Katalysatoren die Selektivität einer Reaktion hin zu den gewünschten Produkten erhöht und die Aktivierungsenergie der Reaktion gesenkt werden. Durch das Senken der Aktivierungsenergie wird die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht und die Reaktion kann bei niedrigeren Temperaturen ablaufen.

Bei industriellen Prozessen kommen häufig feste Katalysatoren zum Einsatz, die in Kontakt mit einer Flüssigkeit oder einer Gasphase stehen. In dieser Flüssigkeit oder Gasphase befinden sich die Reaktionsedukte und reagieren an der Oberfläche des Festkörpers zu den Reaktionsprodukten. Dadurch, dass der Katalysator in einer anderen Phase als die Reaktionsmischung vorliegt, kann der Katalysator leicht von der Reaktionsmischung separiert werden. Eine große Klasse fester Katalysatoren sind solche mit sauren Eigenschaften, feste Säuren. Feste Säuren werden bereits seit Jahrzehnten für das katalytische Cracken von Kohlenwasserstoffen eingesetzt und erlangen zunehmend für die Herstellung von Pharmazeutika, Grund- und Feinchemikalien an Bedeutung. ^[1-3]

Die katalytische Aktivität fester Säuren ist auf saure Lewis- und/oder Brønsted-Zentren auf der Oberfläche der Katalysatoren zurückzuführen. Bei Lewis-Zentren handelt es sich um unterkoordinierte Metallzentren, die ein Elektronendefizit aufweisen und daher als Elektronenpaarakzeptoren fungieren. Brønsted-Zentren sind meist Hydroxylgruppen, die ein saures Proton besitzen, mit dem andere Moleküle protoniert werden können. Da

nur die sauren Zentren an der Oberfläche des Katalysators katalytisch wirken, machen sie nur einen geringen Teil aller Atome eines Katalysators aus. Aufgrund ihres geringen Anteils sowie der großen Heterogenität einer Festkörperoberfläche ist die Charakterisierung und Quantifizierung dieser katalytisch aktiven Zentren oft schwierig. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich daher mit der Entwicklung einer Methode, die Lewis- und Brønsted-Zentren unterscheiden und gleichzeitig quantifizieren soll.

Um die wenigen katalytisch aktiven Zentren in Gegenwart aller Atome des Festkörpers zu charakterisieren, können Sondenmoleküle genutzt werden. Bei den Sondenmolekülen handelt es sich meist um Basen, die an die sauren Zentren des Katalysators adsorbieren. Dabei werden die Sondenmoleküle an Brønsted-Zentren protoniert und an Lewis-Zentren koordiniert. Für die qualitative Charakterisierung eines Katalysators wird daher, um die Art der vorhandenen Zentren zu bestimmen, die Art der Wechselwirkung zwischen den Sondenmolekülen und den sauren Zentren untersucht. Sollen die sauren Zentren quantitativ bestimmt werden, wird dafür die Anzahl der adsorbierten Sondenmoleküle ermittelt.

Die verbreitetste Methode, um die Konzentration saurer Zentren auf einer Oberfläche zu bestimmen, ist die **Temperatur-programmierte Desorption** (TPD) eines basischen Sondenmoleküls, wie Ammoniak, Alkylamin oder Pyridin. Dabei wird das entsprechende Sondenmolekül im Überschuss an der Oberfläche eines Katalysators adsorbiert und anschließend durch Erhöhung der Temperatur wieder vom Katalysator desorbiert. Die Gründe für die häufige Verwendung der TPD sind i) die gute Reproduzierbarkeit der quantitativen Ergebnisse, ii) der einfache Aufbau sowie iii) die experimentell einfache Durchführbarkeit der Messungen. Außerdem können verschiedene Zentren in TPD-Messungen unterschieden werden. Der große Nachteil der TPD ist die thermische Behandlung der Proben, die für die Desorption der Sondenmoleküle erforderlich ist. Diese thermische Behandlung führt bei einigen Katalysatoren zu strukturellen Änderungen. So beginnen die in dieser Arbeit untersuchten Metallhydroxidfluoride bereits ab einer Temperatur von 200°C zu dehydroxylieren. ^[4–9] In den Proben vorhandene Hydroxylgruppen reagieren unter Wasserabspaltung zu

Sauerstoffbrücken zwischen den Metallzentren. Durch die Dehydroxylierung geht die katalytische Aktivität dieser Verbindungen teilweise verloren.

Die kernmagnetische Resonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie, aus dem Englischen: **N**uclear **M**agnetic **R**esonance spectroscopy) ist eine nicht-invasive Methode mit der, bei entsprechender Verwendung, quantitative Aussagen über den Aufbau und die Zusammensetzung einer Probe möglich sind. ^[10, 11] So ist die Signallfläche nach einem einzelnen Puls proportional zur Anzahl der Kerne einer entsprechenden Molekülgruppe. Die NMR-Spektroskopie, insbesondere die Festkörper-NMR-Spektroskopie, ist daher geeignet, um die sauren Zentren fester Katalysatoren zu quantifizieren, ohne dass der Aufbau der Katalysatoren verändert wird.

Pyridin ist ein häufig verwendetes basisches Sondenmolekül für die Charakterisierung saurer Feststoffe. In der **F**ourier-**t**ransformierten **I**nfrarot Spektroskopie (FTIR-Spektroskopie) wird es sowohl qualitativ, für die Unterscheidung verschiedener Zentren, als auch für die Quantifizierung dieser Zentren eingesetzt. ^[12–16] Ebenso kann Pyridin in der Festkörper-NMR-Spektroskopie für die Unterscheidung verschiedener Zentren eingesetzt werden. Allerdings wird zur Detektion von adsorbierten Pyridinmolekülen meist die Kreuzpolarisation eingesetzt. Der Einsatz der Kreuzpolarisation verhindert eine direkte quantitative Analyse der Festkörper-NMR-Spektren. Daher ist die Festkörper-NMR-Spektroskopie zumeist auf die qualitative Charakterisierung der Zentren beschränkt. ^[17–20]

Der meist rein qualitative Einsatz von Pyridin und die Verwendung der Kreuzpolarisation in der NMR-Spektroskopie liegen in der schlechten Messbarkeit der beiden natürlichen Stickstoffisotope begründet. Natürlicher Stickstoff besteht aus den Isotopen ^{14}N (99,63%) und ^{15}N (0,37%). Aufgrund seiner natürlichen Häufigkeit ist das ^{14}N -Isotop tendenziell gut für Stickstoffmessungen geeignet, allerdings besitzt das ^{14}N -Isotop ein Quadrupolmoment ($I = 1$). Aufgrund von Wechselwirkungen des Quadrupolmoments mit dem umgebenden elektrischen Feld kommt es zu starken Linienverbreiterungen. Diese großen Linienbreiten machen das Aufklären von Strukturen mittels ^{14}N -MAS-NMR nahezu unmöglich. Das ^{15}N -Isotop dagegen besitzt einen Kernspin von $I = 1/2$ und ist somit

besser für NMR-Messungen geeignet, da schmale Linien gemessen werden können. Allerdings weist das ^{15}N -Isotop neben seiner geringen natürlichen Häufigkeit zwei weitere Nachteile auf. Zum einen besitzt das ^{15}N -Isotop nur eine geringe Empfindlichkeit, so dass trotz Anreicherung des ^{15}N -Isotops in den Proben meist lange Messzeiten erforderlich sind. Zum anderen ist die Resonanzfrequenz des ^{15}N -Isotops niedrig. Bei niedrigen Resonanzfrequenzen und hohen Magnetfeldstärken kommt es häufig zu Störsignalen in den Spektren.

Für die Anfertigung dieser Arbeit ergaben sich somit verschiedene Zielstellungen:

- Entwicklung einer zeitoptimierten Messroutine für die Quantifizierung saurer Lewis- und Brønsted-Zentren mittels ^{15}N -Festkörper-NMR-Spektroskopie und Pyridin als Sondenmolekül;
- Entwicklung einer Methode zur Kompensation bzw. Vermeidung von Störsignalen;
 - Integration dieser Methode in die Messroutine der quantitativen Bestimmungen;
- Anwendung der quantitativen NMR-Messroutine auf verschiedene saure Katalysatoren;
 - Vergleich der erhaltenen quantitativen NMR-Ergebnisse mit Ergebnissen anderer etablierter Quantifizierungsmethoden.

Darüber hinaus wird in der Literatur die Mobilität von Pyridinmolekülen auf Festkörperoberflächen diskutiert. [20–24] Mobile Pyridinmoleküle können zwischen verschiedenen Bindungszuständen wechseln. Solch ein Austausch führt, in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit des Austausches, zur Verschiebung der einzelnen Signale oder sogar zur Bildung von neuen gemittelten Signalen. Diese gemittelten Signale entstehen bei schnellem Austausch von verschiedenen Pyridinspezies in unterschiedlichen Adsorptionszuständen. Daher war ein weiteres Ziel der Arbeit die Untersuchung der Mobilität von Pyridin auf der Oberfläche saurer Metallhydroxidfluoride.

2 Theorie und mathematische Grundlagen der verwendeten quantitativen Methoden

In dieser Arbeit wurden verschiedene Methoden für die Quantifizierung saurer Zentren auf Festkörperoberflächen eingesetzt. Die theoretischen und mathematischen Grundlagen dieser Methoden zur Berechnung der Konzentrationen saurer Zentren sollen in den folgenden Abschnitten erläutert werden.

2.1 Temperatur-programmierte Desorption

Die wohl am weitesten verbreitete Methode zur Quantifizierung saurer Zentren auf Festkörperoberflächen ist die **Temperatur-programmierte Desorption** (TPD) von Sondenmolekülen. ^[25–27] Für die Quantifizierung saurer Zentren eines Feststoffes mittels TPD wird der Feststoff und somit die sauren Zentren des Feststoffes mit einem basischen Sondenmolekül beladen. Typische Sondenmoleküle sind Stickstoffbasen wie Ammoniak, Pyridin oder Alkylamine beispielsweise Isopropylamin. Im Folgenden wird vor allem die TPD mit Ammoniak (NH₃-TPD) betrachtet, da diese in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich verwendet wurde.

Nach der Beladung des Katalysators mit dem Sondenmolekül und der Desorption physisorbierter Sondenmoleküle, wird der Feststoff langsam erhitzt. Durch die steigende Temperatur können die Sondenmoleküle von den sauren Zentren desorbieren. Die desorbierenden Sondenmoleküle

werden durch einen angelegten Gasstrom oder durch verminderten Druck aus der Probe entfernt und können anschließend mittels IR- oder Massenspektroskopie detektiert werden. Die Anzahl der desorbierten Moleküle kann auf zwei Arten ermittelt werden. Zum einen kann die Quantifizierung durch Kalibrierung der Signalfäche der verwendeten spektroskopischen Methode erfolgen. Die zweite Möglichkeit ist, dass die desorbierenden Sondenmoleküle in eine saure Lösung eingeleitet werden und diese Lösung anschließend titriert wird.

Dieser einfache und günstige Aufbau der TPD sowie die gute Reproduzierbarkeit der quantitativen Ergebnisse führten zur weiten Verbreitung dieser Methode. Die Temperatur, bei der die Sondenmoleküle desorbieren, liefert außerdem Hinweise auf die Säurestärke der Zentren an denen die Sondenmoleküle adsorbiert waren. Allerdings kann die Säurestärke der Zentren mittels TPD nur abgeschätzt werden, da die Desorptionstemperatur von den experimentellen Bedingungen beeinflusst wird. So zeigten Farneth *et al.*,^[25] dass sich die Desorptionstemperatur von Ammoniak, abhängig von den experimentellen Bedingungen, um bis zu 150 °C ändern kann.

Ein weiteres Problem bei quantitativen Messungen mittels TPD ist, dass meist unklar ist, wie Ammoniak an die Oberfläche adsorbiert wird und ob es sich bei den sauren Zentren um Lewis- oder Brønsted-Zentren handelt. Juskelis *et al.*^[28] zeigten beispielsweise, dass Ammoniak stärker an basisches Kalziumoxid adsorbiert wird, als an einen USY Zeolith.

Neben Ammoniak sind Alkylamine weitere interessante Sondenmoleküle. Gorte *et al.*^[26, 29, 30] demonstrierten, dass durch Verwendung von Alkylaminen zwischen verschiedenen Adsorptionsarten (Lewis- oder Brønsted-Zentren) mittels TPD unterschieden werden kann. Protonierte Alkylamine (mit Ausnahme von Methylamin) zersetzen sich bei höheren Temperaturen aufgrund der Hofmann-Eliminierung in das entsprechende Alken und Ammoniak. An Lewis-Zentren findet dagegen keine Zersetzung der Alkylamine durch die Hofmann-Eliminierung statt. Durch Detektion des Alkylamins, des Ammoniaks und des Alkens, können Lewis- und Brønsted-Zentren quantifiziert werden.

Die Quantifizierung saurer Zentren mittels TPD besitzt allerdings einen weiteren entscheidenden Nachteil. Für Katalysatoren, die für Reaktionen bei niedrigen Temperaturen eingesetzt werden, wie die in dieser Arbeit untersuchten Metallhydroxidfluoride, ^[4–6] kann die thermische Behandlung in TPD-Messungen zu Problemen führen. Um die Sondenmoleküle von der Oberfläche des Festkörpers zu desorbieren, beziehungsweise sie durch die Hofmann-Eliminierung zu zersetzen, werden die Proben auf Temperaturen von bis zu 500 °C aufgeheizt. Diese thermische Belastung führt häufig zu Veränderungen in den Proben, zum Beispiel zur Dehydroxylierung von Hydroxylgruppen oder Reorganisation der Oberfläche. In Folge dieser Änderungen kann die katalytische Aktivität der Proben verloren gehen.

2.2 Schrittweise Vergiftung des Katalysators

Eine interessante Methode zur Quantifizierung saurer Zentren ist die **s**chrittweise **V**ergiftung des **K**atalysators (SVK). Bei dieser Methode wird die Aktivität, also der Umsatz an Edukten und die Selektivität zu einem oder mehreren Produkten eines Katalysators, in Abhängigkeit von der Konzentration eines Katalysatorgiftes untersucht. Als Katalysatorgift können für einen sauren Katalysator verschiedene Basen, wie Stickstoff- oder Phosphorbasen, aber auch Metallhydroxide eingesetzt werden. ^[31, 32] Für andere Katalysatoren, beispielsweise Übergangsmetall-Katalysatoren, werden auch Schwefelverbindungen oder Quecksilber als Katalysatorgift verwendet. ^[33, 34]

In dieser Arbeit wurden Pyridin und 2,6-Dimethylpyridin als Katalysatorgift verwendet. Um den Katalysator einer diskontinuierlichen Reaktion zu testen, wie es in dieser Arbeit der Fall war, werden mehrere Proben des Katalysators jeweils mit den Edukten der gewählten Reaktion und einer bestimmten Menge eines Katalysatorgiftes versetzt und die Aktivität des Katalysators nach der Reaktion bestimmt. Handelt es sich um eine kontinuierliche Reaktion, beispielsweise in einem Strömungsreaktor, kann das Katalysatorgift auch schrittweise hinzugefügt und die Änderung in

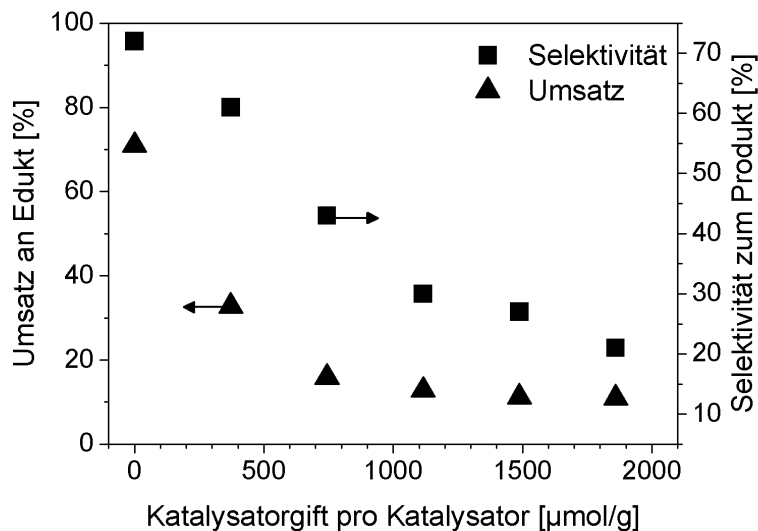


Abbildung 2.1: Auftragung der katalytischen Aktivität eines Katalysators, Umsatz an Edukt und Selektivität zum gewünschten Produkt, gegen die zugesetzte Menge an Katalysatorgift.

der Aktivität des Katalysators detektiert werden. Dabei ist allerdings zu beachten, dass das Katalysatorgift wieder vom Katalysator desorbiert werden kann und mit dem Produktstrom entfernt wird.

Die gemessene Aktivität des Katalysators wird anschließend gegen die Menge an verwendetem Katalysatorgift aufgetragen. Dies ist in Abbildung 2.1 gezeigt. Bei erfolgreicher Vergiftung des Katalysators werden in dieser Auftragung zwei Phasen beobachtet. In der ersten Phase fällt die Aktivität des Katalysators mit steigender Konzentration an Katalysatorgift in der Reaktionsmischung ab. Sobald alle für das Katalysatorgift zugänglichen sauren Zentren besetzt sind, beginnt die zweite Phase. In dieser Phase ändert sich die Aktivität des Katalysators kaum mit steigender Konzentration an Katalysatorgift.

In den meisten Fällen fällt die Aktivität des Katalysators nicht bis auf Null ab. Dafür gibt es zwei Gründe. Zum einen weisen die meisten Reaktionen auch in Abwesenheit eines Katalysators einen gewissen Umsatz auf. Zum anderen kann ein Molekül des Katalysatorgiftes mit einer gewissen

Wahrscheinlichkeit durch ein Eduktmolekül von einem sauren Zentrum verdrängt werden.^[35]

Um die Anzahl an sauren Zentren des Katalysators zu bestimmen, werden die beiden Phasen der gemessenen Katalysatoraktivität, sowohl beim Umsatz an Edukt als auch bei der Selektivität zum gewünschten Produkt, linear approximiert und der Schnittpunkt der beiden Geraden bestimmt. Dieser Schnittpunkt ist jener Punkt, an dem ausreichend Katalysatorgift in der Reaktionsmischung vorhanden ist, um alle sauren Zentren zu blockieren.

Der große Vorteil dieser Methode zur Quantifizierung saurer Zentren ist, dass die Quantifizierung in der Reaktionsmischung erfolgt, also der Katalysator direkt in seinem katalytisch aktiven Zustand untersucht wird. Dadurch kann die Methode auch genutzt werden, um Informationen über den Ablauf der Reaktion zu gewinnen. Es kann beispielsweise versucht werden, nur bestimmte Arten von sauren Zentren zu blockieren. Die sich dabei ergebenden veränderten Umsätze und Selektivitäten der Reaktion geben Hinweise auf die Aktivität der blockierten Zentren in der untersuchten Reaktion. Weitere Vorteile sind die einfache und kostengünstige Durchführbarkeit dieser Methode; neben der zugesetzten Base kommen nur jene Methoden zum Einsatz, die ebenfalls zur Überprüfung der katalytischen Aktivität der Katalysatoren verwendet werden.

Dass die Quantifizierung der sauren Zentren bei der SVK in der Reaktion stattfindet, führt jedoch auch zu einigen Nachteilen. So ist ohne weitere Charakterisierung des Katalysators nicht sichergestellt, ob alle sauren Zentren des Katalysators vergiftet werden oder ob nur ein Teil der sauren Zentren vergiftet wird. Außerdem ist der Fehler in quantitativen Messungen mittels SVK groß. Grund dafür ist zum einen, dass die Moleküle des Katalysatorgiftes im Gleichgewicht mit anderen Molekülen in der Reaktionsmischung stehen und teilweise von den sauren Zentren verdrängt werden können. Zum anderen hängt die katalytische Aktivität eines Katalysators von verschiedenen Faktoren ab, die bei jeder Messung leicht schwanken können. Diese Schwankungen führen zu Unsicherheiten bei der Quantifizierung mittels SVK.

Tabelle 2.1: FTIR-Schwingungsbanden [in cm^{-1}] von adsorbierten Pyridinmolekülen an Lewis-Zentren (LZ) und Brønsted-Zentren (BZ) im Bereich zwischen $1700 - 1400 \text{ cm}^{-1}$.

	ν_{8a}	ν_{8b}	ν_{19a}	ν_{19b}
LZ	1600 - 1635	1575 - 1585	1490 - 1500	1435 - 1460
BZ	1630 - 1650	1575 - 1585	1490 - 1500	1560 - 1510

2.3 FTIR-Spektroskopie

Die Adsorption von Pyridin an die Oberfläche von sauren Katalysatoren und die Untersuchung dieser Proben mittels **F**ourier-**t**ransformierten **I**nfrarot Spektroskopie (FTIR-Spektroskopie) erlaubt es sowohl Lewis- (LZ) als auch Brønsted-Zentren (BZ) auf der Oberfläche von Festkörpern zu unterscheiden und zu quantifizieren. ^[12–16, 35–40] Für die Untersuchungen mittels FTIR-Spektroskopie wird der Katalysator in eine selbsttragende Tablette gepresst. In Tabelle 2.1 sind die zur Identifikation der Pyridinspezies verwendeten Schwingungsbanden aufgeführt. Für die Quantifizierung der adsorbierten Pyridinmoleküle werden die charakteristischen Schwingungsbande der ν_{19b} -Schwingung verwendet, diese liegt für protonierte Pyridinmoleküle (Brønsted-Zentren) um 1545 cm^{-1} und für Pyridinmoleküle koordiniert an Lewis-Zentren um 1445 cm^{-1} . Nach dem Lambert-beerschen Gesetz ist die Konzentration $c(Y)$ [$\mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$] einer Art von sauren Zentren Y, beziehungsweise die Konzentration der adsorbierten Pyridinmoleküle an diesen Zentren, proportional zur Signalfläche A_Y [cm^{-1}] eines dazugehörigen Signals.

$$A_Y = c(Y) \cdot d \cdot \epsilon_Y \quad (2.1)$$

Dabei ist d [cm] die Dicke der selbsttragenden Tablette und ϵ_Y [$\text{cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$] der molare Extinktionskoeffizient der Schwingungsbande, die der Spezies Y zugeordnet wird.

Für den Vergleich verschiedener Katalysatoren ist es von Vorteil, die Anzahl an sauren Zentren $n(Y)$ [μmol] pro Katalysatormasse oder bezogen auf die Oberfläche des Katalysators zu betrachten. Die Anzahl an sauren Zentren kann durch die Kombination der Konzentration an sauren Zentren mit der Dicke der selbsttragenden Tablette erhalten werden. Diese Kombination ergibt die Anzahl saurer Zentren pro Fläche. Da die FTIR-Signale nur von jenem Bereich der selbsttragenden Tablette detektiert werden können mit dem der IR-Strahl wechselwirkt, ist es sinnvoll die Fläche der Tablette auf die der IR-Strahl trifft zu berücksichtigen. Diese Fläche der selbsttragenden Tablette bleibt während des gesamten FTIR-Experiments konstant und wird daher mit dem molaren Extinktionskoeffizienten kombiniert. Das modifizierte Lambert-beersche Gesetz lautet demnach:

$$A_Y = n(Y) \cdot \epsilon'_Y \quad (2.2)$$

Die molaren Extinktionskoeffizienten besitzen nach dieser Gleichung die Dimension $\text{cm}^{-1} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$.

Molare Extinktionskoeffizienten können durch schrittweise Adsorption von Pyridin an die Oberfläche eines Katalysators bestimmt werden. Dabei wird angenommen, dass die Extinktionskoeffizienten intrinsische Eigenschaften des Pyridins sind und somit unabhängig vom Beladungsgrad und der Säurestärke der sauren Zentren sind. Durch die schrittweise Adsorption werden die sauren Lewis- und Brønsted-Zentren schrittweise mit Pyridin besetzt, wodurch die Signalflächen der entsprechenden Schwingungsbanden um 1545 cm^{-1} oder 1445 cm^{-1} ansteigen. Ein typisches Beispiel für die dabei beobachteten FTIR-Spektren und die Trends der Signalflächen ist in Abbildung 2.2 gezeigt.

Die Signalflächen der beiden Banden steigen zunächst linear mit der Menge an adsorbiertem Pyridin an. Sobald jedoch alle sauren Zentren durch Pyridin gesättigt sind, flachen die Kurven ab. Dabei geht der Anstieg der Signalfläche von Pyridinmolekülen an Brønsted-Zentren auf Null zurück, während der Anstieg der Signalfläche von Pyridinmolekülen koordiniert an Lewis-Zentren weiter mit geringerer Steigung zunimmt. Der Grund für diesen weiteren

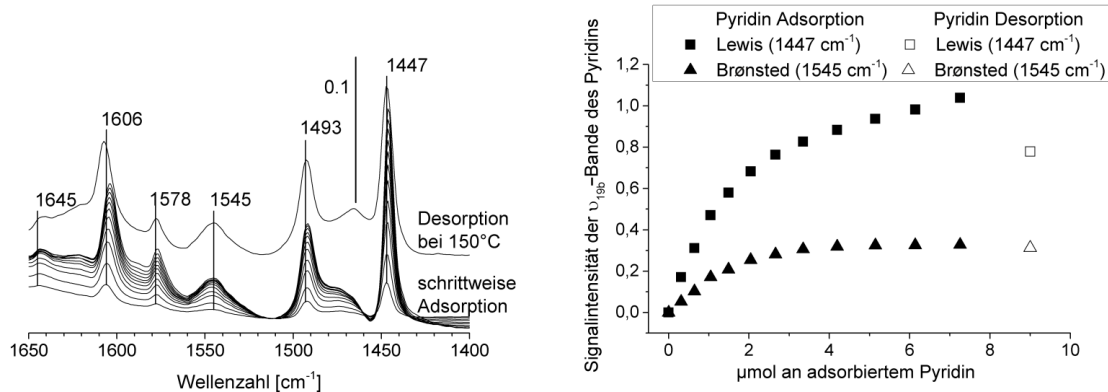


Abbildung 2.2: Links: FTIR-Spektren der dosierten Adsorption von Pyridin sowie nach vollständiger Beladung mit Pyridin an einem hydroxylierten Magnesiumfluorid MgF57 bei 150 °C. Rechts: Signalfächen der ν_{19b} -Schwingungsbanden um 1447 cm^{-1} und 1545 cm^{-1} gegen die adsorbierte Pyridinmenge. Außerdem sind die Signalfächen dieser Banden nach der Desorption schwach adsorbierter Pyridinmoleküle gezeigt.

Anstieg ist, die Adsorption von schwach an die Oberfläche gebundenen Pyridinmolekülen. Die Schwingungsbande dieser schwach gebundenen Pyridinmoleküle überlagert die Schwingungsbande von Pyridin koordiniert an Lewis-Zentren.

Die in dieser Arbeit untersuchten Metallhydroxidfluoride weisen meist sowohl LZ als auch BZ auf und es wird angenommen, dass Pyridin statistisch an beiden Arten von Zentren adsorbiert. Die Gesamtmenge an adsorbiertem Pyridin n ist in den ersten Adsorptionsschritten, solange noch nicht alle Zentren mit Pyridin gesättigt sind, die Summe der Pyridinmoleküle an LZ und BZ. Daraus folgt in Kombination mit Formel (2.2):

$$n = n(LZ) + n(BZ) = \frac{A_{LZ}}{\epsilon'_{LZ}} + \frac{A_{BZ}}{\epsilon'_{BZ}} \quad (2.3)$$

Durch Ableiten von Gleichung (2.3) nach der Menge der adsorbierten Pyridinmoleküle n ergibt sich:

$$1 = \frac{dA_{LZ}/dn}{\epsilon'_{LZ}} + \frac{dA_{BZ}/dn}{\epsilon'_{BZ}} \quad (2.4)$$

$\frac{dA_{LZ}}{dn}$ und $\frac{dA_{BZ}}{dn}$ sind die Steigungen der Kurven der beiden integrierten Signalfächen, die bei der schrittweisen Adsorption von Pyridin gemessen werden (siehe Abbildung 2.2 rechts). Tritt nur eine Art von Zentren auf, LZ oder BZ, kann der entsprechende molare Extinktionskoeffizient einfach aus Gleichung (2.4) berechnet werden, da ein Summand der Gleichung Null ist. Treten allerdings LZ und BZ auf, enthält Gleichung (2.4) zwei Unbekannte, die beiden molaren Extinktionskoeffizienten, und ist somit unterbestimmt. Um Gleichung (2.4) lösen zu können, muss eine weitere Bedingung für ϵ'_{LZ} und ϵ'_{BZ} gefunden werden.

Eine Möglichkeit ϵ'_{LZ} und ϵ'_{BZ} zu bestimmen, ist die Steigungen $\frac{dA_{LZ}}{dn}$ und $\frac{dA_{BZ}}{dn}$ zwischen verschiedenen Katalysatoren zu vergleichen. Dabei wird angenommen, dass die Extinktionskoeffizienten in allen Katalysatoren gleich sind. ^[12, 14] Allerdings zeigten Selli und Forni, ^[14] dass in der Literatur eine große Streuung von molaren Extinktionskoeffizienten für Pyridin gefunden werden kann. Daher ist es zweifelhaft, ob molare Extinktionskoeffizienten wirklich zwischen verschiedenen Katalysatoren vergleichbar und übertragbar sind. So zeigten Rosenberg *et al.* ^[36, 37] mit einer Kombination von FTIR-Spektroskopie und Mikrogravimetrie, dass selbst für ähnliche Katalysatoren unterschiedliche Extinktionskoeffizienten gefunden werden. Die Kombination aus FTIR- und mikrogravimetrischen Untersuchungen ist eine geeignete Möglichkeit, um molare Extinktionskoeffizienten zu bestimmen. Allerdings erfordert diese Methode spezielles Equipment oder die Masse der Probe und die IR-Signalfächen können nicht simultan bestimmt werden. ^[13, 15, 36, 37]

In dieser Arbeit wurde daher ein anderer Ansatz zur Bestimmung molarer Extinktionskoeffizienten gewählt. Die Schwingungsbanden um 1545 cm^{-1} für BZ und 1445 cm^{-1} für LZ gehen beide auf die ν_{19b} -Schwingung des Pyridins zurück. Daher wird angenommen, dass ϵ'_{LZ} und ϵ'_{BZ} beide positiv und annähernd gleich gross sind. In Abbildung 2.3 ist der Verlauf von Gleichung (2.4) gezeigt. Unter der Annahme, dass ϵ'_{LZ} und ϵ'_{BZ} annähernd

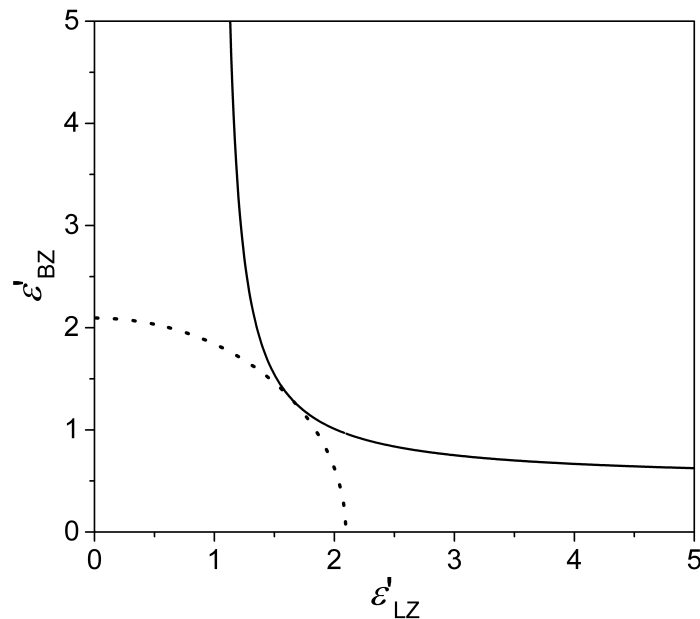


Abbildung 2.3: Auftragung von Gleichung (2.4) mit $\frac{dA_{LZ}}{dn} = 1$ und $\frac{dA_{BZ}}{dn} = 0,5$ sowie die dazugehörige Funktion $\epsilon_{LZ}^{\prime 2} + \epsilon_{BZ}^{\prime 2}$ (gepunktete Linie).

gleich groß sind, müssen sie in der Nähe des Koordinatenursprungs liegen. Um jenen Punkt zu finden, an dem die Kurve der Gleichung (2.4) dem Koordinatenursprung am nächsten ist, wird die Kreisgleichung verwendet.

$$\epsilon_{LZ}^{\prime 2} + \epsilon_{BZ}^{\prime 2} = a \quad (2.5)$$

Dabei ist a der Abstand, der von Gleichung (2.5) beschriebenen Kurve zum Koordinatenursprung. Dieser Abstand a wird nun minimiert bis Gleichung (2.4) und Gleichung (2.5) genau einen Schnittpunkt besitzen. In diesem Schnittpunkt von Gleichung (2.4) und Gleichung (2.5) müssen ϵ'_{LZ} und ϵ'_{BZ} zudem positiv sein. Mit der zusätzlichen Bedingung aus Gleichung (2.5) können die molaren Extinktionskoeffizienten bestimmt werden.

Mittels der errechneten molaren Extinktionskoeffizienten kann die Anzahl saurer Zentren berechnet werden. Dafür wird die Probe mit einem Überschuss an Pyridin beladen, schwach adsorbierte Pyridinmoleküle im Vakuum entfernt und die Signalfächen der beiden Schwingungsbanden um

1545 cm^{-1} und 1445 cm^{-1} bestimmt. Durch Umstellen von Gleichung (2.2) kann die Anzahl an sauren Zentren errechnet werden.

$$n(Y) = \frac{A_Y}{\epsilon'_Y} \quad (2.6)$$

Die Anzahl saurer Zentren bezogen auf die Katalysatormasse ist der Quotient aus der Anzahl an sauren Zentren und dem Gewicht der untersuchten selbsttragenden Tablette.

2.4 ^{15}N -Festkörper-NMR-Spektroskopie

Die Festkörper-NMR-Spektroskopie (NMR, kernmagnetische Resonanz aus dem Englischen: **N**uclear **M**agnetic **R**esonance) ist eine wichtige Methode, um Strukturen und Zusammensetzungen fester Proben zu untersuchen. Im Gegensatz zu anderen spektroskopischen Techniken ist die Signalfläche eines NMR-Signals direkt proportional zur Anzahl der Kerne einer spezifischen Molekülgruppe. Diese Eigenschaft ermöglicht quantitative Untersuchungen mittels NMR. Jedoch werden nicht unter allen Messbedingungen Spektren erhalten, die für quantitative Untersuchungen geeignet sind. Die Prinzipien der quantitativen NMR-Spektroskopie wurden von Jahncke und Malz ^[10, 11, 41] für Flüssigkeiten formuliert und von anderen Autoren auf Feststoffe erweitert. ^[7-9, 42] Nach diesen Prinzipien werden für quantitative Bestimmungen Spektren verwendet, die nach der Anregung mit einem einzelnen Puls (meist 90° -Puls) detektiert wurden und in denen die Pulswiederholzeit mindestens fünfmal der längsten Spin-Gitter Relaxation (T_1) der beobachteten Signale entspricht.

^{15}N -MAS-NMR-Signale zeigen oft lange T_1 -Relaxationszeiten und ein schlechtes Signal/Rausch-Verhältnis. Daher sind ^{15}N -NMR-Messungen meist zeitaufwendig. Um die Messzeiten zu verkürzen, nutzt die im Zuge dieser Arbeit entwickelte Methode zur Quantifizierung saurer Lewis- und Brønsted-Zentren, Spektren mit kurzen Pulswiederholzeiten. Die Pulswiederholzeit liegt in diesen für die Quantifizierung verwendeten

Spektren in der Größenordnung von T_1 . Die Eckpunkte der entwickelten Methode werden im nächsten Kapitel beschrieben, im Folgenden sollen aber die notwendigen mathematischen Grundlagen erläutert werden.

Werden Spektren mit einer Pulswiederholzeit gemessen, die weniger als fünfmal der T_1 -Zeit der detektierten Signale entspricht, sind die Signale nicht vollständig relaxiert. Durch diese unvollständige Relaxation, sind die gemessenen Signalflächen der Signale zu klein. Um diese Spektren dennoch quantitativ auswerten zu können, müssen die Signalflächen der einzelnen Signale bezüglich ihres exponentiellen T_1 -Relaxationsverhaltens korrigiert werden. Ist das T_1 -Relaxationsverhalten eines Signals bekannt, kann dessen Signalfläche A_Y aus der Signalfläche $A_Y(t)$ eines Einzelpulsexperiments mit der Pulswiederholzeit t berechnet werden.

$$A_Y = \frac{A_Y(t)}{1 - e^{-t/T_1}} \quad (2.7)$$

Mit der korrigierten Signalfläche kann die Konzentration eines entsprechenden Zentrums in Bezug auf einen internen Standard, in dieser Arbeit Ammoniumchlorid (NH_4Cl), nach Gleichung (2.8) berechnet werden. Die Konzentrationen an Zentren in einer Probe ist die Anzahl an Pyridinmolekülen adsorbiert an diese Zentren N_{Zentrum} dividiert durch die Masse der Probe m_{Probe} .

$$\frac{N_{\text{Zentrum}}}{m_{\text{Probe}}} = \frac{A_Y}{A_{\text{NH}_4\text{Cl}}} \cdot \frac{H_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{H_{\text{Pyridin}}} \cdot \frac{m_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{M_{\text{NH}_4\text{Cl}}} \quad (2.8)$$

Die übrigen Variablen entsprechen der korrigierten Signalfläche A_Y , der Signalfläche des Ammoniumchlorids $A_{\text{NH}_4\text{Cl}}$ (ebenfalls bezüglich T_1 korrigiert), der Häufigkeit des ^{15}N -Kerns im Pyridin H_{Pyridin} beziehungsweise im Ammoniumchlorid $H_{\text{NH}_4\text{Cl}}$, der Masse des internen Standard Ammoniumchlorids $m_{\text{NH}_4\text{Cl}}$ und der molaren Masse des Ammoniumchlorids $M_{\text{NH}_4\text{Cl}}$ (53,49 g/mol).

3 Zeitoptimierte Quantifizierung mittels ^{15}N -Festkörper-NMR-Spektroskopie

Im Zuge dieser Arbeit wurde eine Methode zur Quantifizierung saurer Lewis- und Brønsted-Zentren auf der Oberfläche von Festkörpern mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie entwickelt. Die Grundgedanken dieser Methode lassen sich in fünf Eckpunkten zusammenfassen:

1. Pyridin als Sondenmolekül
2. Unterdrückung von Störsignalen in Einzelpulsspektren
3. Zeitoptimierte ^{15}N -Einzelpuls-MAS-NMR-Messungen
4. Bestimmung von T_1 -Zeiten nach Torchia
5. Messungen gegen einen internen Standard

Diese Eckpunkte werden in den folgenden Kapiteln eingehend beleuchtet.

3.1 Pyridin als Sondenmolekül

Bereits in den 80er Jahren zeigten verschiedene Autoren, [17, 18, 21] dass die ^{15}N -Festkörper-NMR-Spektroskopie von Pyridin adsorbiert an sauren Oberflächen eine geeignete Methode ist, um Lewis- und Brønsted-Zentren zu unterscheiden. In diesen und weiteren Studien [17–22, 35, 38, 43, 44] wurden Untersuchungen mit Pyridin adsorbiert an den Oberflächen verschiedenster Feststoffe durchgeführt. Allerdings wurde in diesen Arbeiten, aufgrund der schlechten Empfindlichkeit des ^{15}N -Kerns, zumeist die $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -Kreuzpolarisation (CP, aus dem Englischen: **C**ross

Polarisation; CPMAS-Pulsschemata in Abbildung 3.1) zur Detektion von ^{15}N -MAS-NMR-Spektren (MAS, Probenrotation um den magischen Winkel, aus dem Englischen: **M**agic **A**ngle **S**pinning) eingesetzt.

NMR-Spektren, die mittels Kreuzpolarisation detektiert wurden, können nicht quantitativ ausgewertet werden, da die Signalflächen der detektierten ^{15}N -Signale stark von der Effektivität der Polarisationsübertragung abhängen und diese Effektivität für verschiedene ^{15}N -Signale im gleichen Spektrum unterschiedlich sein kann. So zeigt Abbildung 3.2 die Signalflächen der Signale für Lewis- und Brønsted-Zentren in $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -CPMAS-NMR-Spektren, die mit verschiedenen ^1H - ^{15}N -Kontaktzeiten detektiert wurden. Die Signalflächen der Lewis- und Brønsted-Zentren zeigen eine unterschiedliche Abhängigkeit von der Länge der Kontaktzeit/des Kontaktpulses. Während für das Signal der Brønsted-Zentren kurze Kontaktzeiten geeignet sind, um ein optimales Signal/Rausch-Verhältnis zu erhalten, sind für das Signal der Lewis-Zentren lange Kontaktzeiten besser geeignet. Der Grund dafür sind unterschiedliche Entfernungen der ^{15}N -Kerne zu den nächsten ^1H -Kernen in Pyridinmolekülen adsorbiert an Lewis- oder Brønsted-Zentren. Das Stickstoffatom eines Pyridinmoleküls wird an einem sauren Brønsted-Zentrum protoniert. Dadurch befindet sich ein Proton in direkter Nachbarschaft zum Stickstoffatom. Diese Nachbarschaft ermöglicht eine sehr schnelle und effektive Polarisationsübertragung zwischen dem ^1H - und ^{15}N -Kern im protonierten Pyridin. In Pyridinmolekülen koordiniert an Lewis-Zentren befinden sich die nächsten Protonen dagegen am aromatischen Ring des Pyridins. Der Abstand der ^{15}N -Kerne zu den nächsten ^1H -Kernen ist somit länger, weshalb längere Kontaktzeiten für die effektive Polarisationsübertragung notwendig sind.

Zudem ist in Kreuzpolarisationsspektren nicht sichergestellt, dass alle ^{15}N -Kerne detektiert werden. Schwach adsorbierte Pyridinmoleküle sind auf der Festkörperoberfläche mobil und diese Mobilität führt zu Änderungen in der dipolaren Kopplung zwischen den ^1H - und ^{15}N -Kernen. Durch diese Änderungen wird die dipolare Kopplung zwischen den Kernen über die Zeit ausgemittelt und in Kreuzpolarisationsexperimenten kann keine Polarisation übertragen werden. Außerdem werden ^{15}N -Kerne, die keine Protonen in

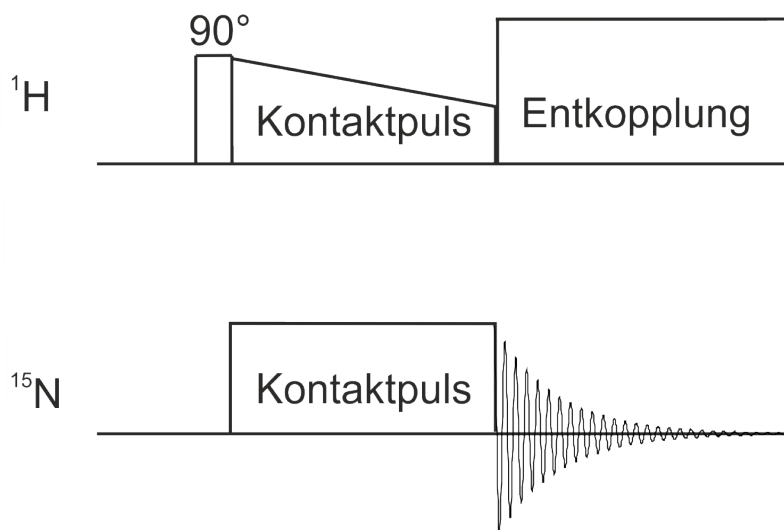


Abbildung 3.1: Pulsschemata des Kreuzpolarisationsexperiments mit ^1H -Entkopplung.

ihrer Umgebung aufweisen, in $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -CPMAS-NMR-Experimenten nicht detektiert.

Unterschiedliche Bedingungen in den CP-Experimenten führen zu unterschiedlichen relativen Signalflächen der Lewis- und Brønsted-Zentren. Daher sind Spektren, die mittels Kreuzpolarisation detektiert werden, nicht für quantitative Messungen geeignet. Im Zuge der vorliegenden Arbeit wurde daher eine Methode entwickelt, in der die Quantifizierung saurer Zentren auf der Grundlage von Einzelpuls-Spektren (SP-MAS-NMR-Spektren; aus dem Englischen **S**ingle **P**ulse) durchgeführt wird.

Obwohl CPMAS-NMR-Spektren nicht für quantitative Messungen geeignet sind, wurde und wird die Kreuzpolarisation oft für Messungen von ^{15}N -MAS-NMR-Spektren eingesetzt. Der Grund dafür ist, dass mittels CP detektierte Spektren ein besseres Signal/Rausch-Verhältnis aufweisen als ^{15}N -SP-MAS-NMR-Spektren. Das bessere Signal/Rausch-Verhältnis in CPMAS-NMR-Spektren hat zwei Ursachen. Zum einen sorgt die Übertragung der ^1H -Polarisierung auf die ^{15}N -Kerne für eine bis zu zehnfache Verstärkung der Signale im Vergleich zur direkten Anregung der ^{15}N -Kerne. ^[45] Zum anderen kann in

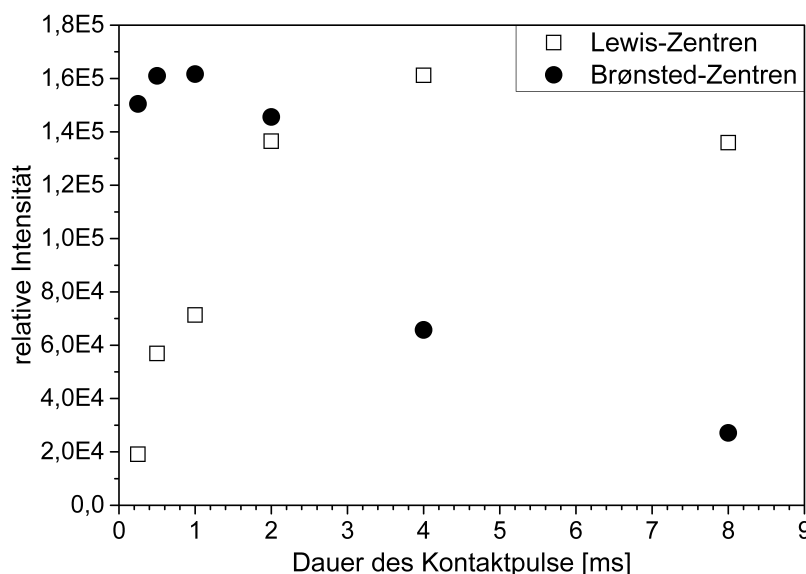


Abbildung 3.2: Signalintensitäten der Lewis- und Brønsted-Zentren in Abhängigkeit von der Dauer des Kontaktpulses in Kreuzpolarisationsexperimenten.

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -CPMAS-NMR-Experimenten meist eine kürzere Pulswiederholzeit verwendet werden als in ^{15}N -SP-MAS-NMR-Experimenten. Dies ist auf die schnellere Spin-Gitter-Relaxation (T_1) von ^1H -Kernen im Vergleich zu ^{15}N -Kernen zurückzuführen. Aufgrund dieser schnelleren Relaxation können bei der Messung von $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -CPMAS-NMR-Spektren kürzere Pulswiederholzeiten verwendet werden. Kurze Pulswiederholzeiten führen dazu, dass in der gleichen Messzeit mehr $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -CPMAS-NMR-Spektren, als ^{15}N -SP-MAS-NMR-Spektren, akkumuliert werden können.

3.2 Unterdrückung von Störsignalen in Einzelpulsspektren

Für eine verlässliche quantitative Bestimmung verschiedener NMR-Signale sind Einzelpuls-Spektren unerlässlich. Allerdings tritt bei der Detektion von ^{15}N -SP-MAS-NMR-Spektren häufig neben dem gewünschten NMR-Signal eine starke Störung der Basislinie auf (siehe Abbildung 3.4 Scan 1). Diese Störung der Basislinie ist als Acoustic ringing bekannt und tritt vor allem bei niedrigen Frequenzen und hohen Magnetfeldstärken auf.

Acoustic ringing entsteht durch die Einstrahlung eines Pulses (90° , 180° etc.) im NMR-Probenkopf. Der Puls induziert in den Metallteilen des Probenkopfes mechanische (akustische) Schwingungen. Diese mechanischen Schwingungen führen zu den detektierten Störsignalen in den Spektren. [46, 47] Das Acoustic ringing macht es nahezu unmöglich, die Phase und die Basislinie eines NMR-Spektrums angemessen zu korrigieren und sorgt daher für Fehler bei der Quantifizierung.

Im Zuge dieser Arbeit wurde eine Methode entwickelt, um Acoustic ringing und andere Störsignale in der Festkörper-NMR-Spektroskopie zu unterdrücken. Diese Methode wird als EASY-Methode (**E**limination of **A**rtifacts in NMR **S**pectroscopy; zu Deutsch: Beseitigung von Artefakten in der NMR-Spektroskopie) bezeichnet und die mittels dieser Technik detektierten Spektren als EASY-Spektren. [48, 49]

Drei Dinge sind für das Verständnis der EASY-Methode wichtig.

1. nach einem 90° -Puls ist das NMR-Signal der Probe gesättigt;
2. die Phase des Acoustic ringings folgt der Pulsphase des eingestrahlten NMR-Pulses;
3. das Acoustic ringing klingt innerhalb einiger hundert Mikrosekunden nach der Einstrahlung des Pulses ab.

Die Pulssequenz der EASY-Methode ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Bei der EASY-Methode werden hintereinander zwei Spektren (Scan 1 und Scan 2) gemessen. Das erste Spektrum enthält das gewünschte NMR-Signal der Probe und das störende Acoustic ringing. Umgehend nach der ersten Datenaufnahme wird ein zweiter Puls mit gleicher Pulsphase und -länge eingestrahlt und ein weiteres Spektrum detektiert. Unter der Voraussetzung, dass es sich bei den Pulsen um 90° -Pulse handelt wird in dieser Messung nur das Acoustic ringing detektiert (siehe Abbildung 3.4 Scan 2). Der Grund dafür ist, dass das NMR-Signal nach dem ersten 90° -Puls in Scan 1 gesättigt ist und die Gleichgewichtsmagnetisierung erst wieder durch die T_1 -Relaxation gebildet werden muss. Durch Subtraktion der beiden Spektren wird das EASY-Spektrum erhalten. Das EASY-Spektrum (siehe Abbildung 3.4) enthält das NMR-Signal mit der Signalintensität des ersten Scans und kann daher

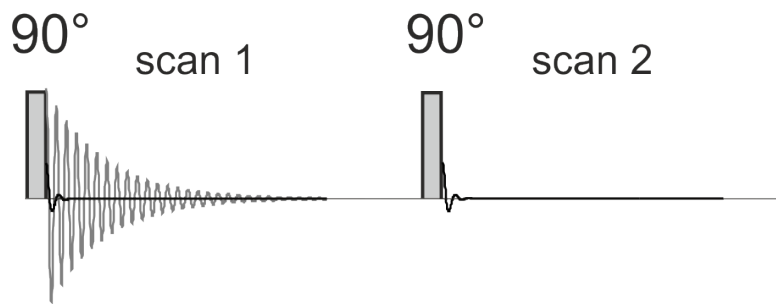


Abbildung 3.3: Pulsschemata der EASY-Methode zur Unterdrückung von Störsignalen in der MAS-NMR-Spektroskopie.

quantitativ ausgewertet werden; gleichzeitig ist das Acoustic ringing im EASY-Spektrum unterdrückt.

Gegenüber anderen Verfahren ^[50–53] zur Unterdrückung von Störsignalen in der NMR-Spektroskopie bietet die EASY-Methode einige Vorteile: i) es wird nur eine Pluslänge verwendet, ii) die Signalintensität des Störsignals muss vor der Subtraktion nicht skaliert werden und iii) die EASY-Spektren können für quantitative Analysen verwendet werden. Vorteil ii) folgt aus der Verwendung von zwei Pulsen mit gleicher Pulsstärke, dadurch sind die detektierten Störsignale in beiden Messungen näherungsweise gleich stark.

Die EASY-Methode kann immer dann eingesetzt werden, wenn die Spin-Gitter-Relaxation (T_1) langsamer als die Spin-Spin-Relaxation (T_2) der auftretenden Signale ist. Dies ist für Signale in der Festkörper-NMR-Spektroskopie fast immer der Fall.

Die EASY-Methode liefert ein Einzelpuls-NMR-Spektrum, in dem das Acoustic ringing unterdrückt ist. In allen, in dieser Arbeit gezeigten Einzelpuls-Spektren, handelt es sich daher um EASY-Spektren.

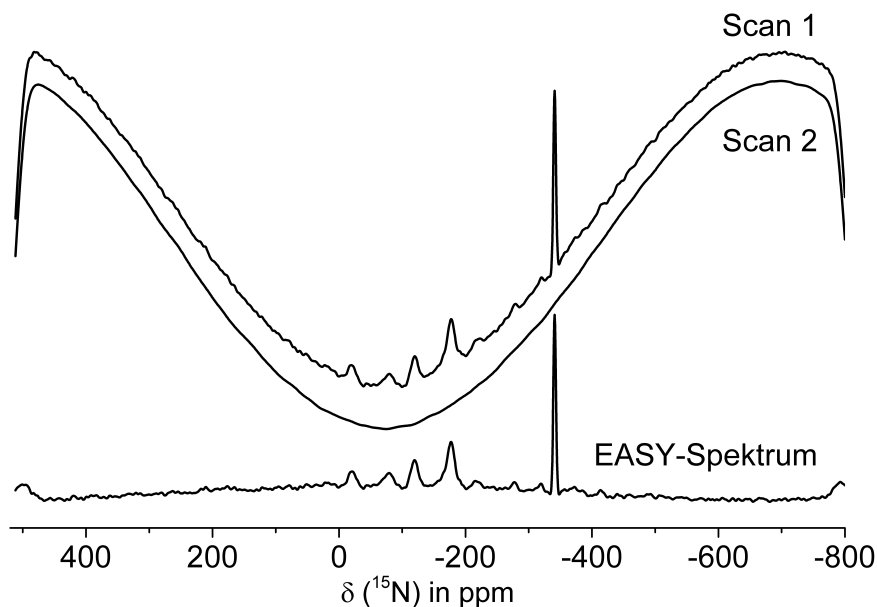


Abbildung 3.4: ^{15}N -EASY-MAS-NMR-Spektrum von Ammoniumchlorid und Pyridin adsorbiert an einem Aluminiumhydroxidfluorid. Das EASY-Spektrum (unten) ist die simple Differenz aus den Spektren von Scan 1 und Scan 2.

3.3 Zeitoptimierte ^{15}N -EASY-MAS-NMR-Messungen

Für quantitative NMR-Messungen müssen NMR-Spektren verwendet werden, in denen sichergestellt ist, dass alle detektierten Kernspins mit der gleichen Effektivität angeregt werden. Dies sind üblicherweise Einzelpuls-Spektren. Es können aber auch die im vorhergehenden Abschnitt besprochenen EASY-Spektren verwendet werden. Wie bereits erwähnt, weisen ^{15}N -Kerne jedoch eine schlechte Empfindlichkeit auf. Eine schlechte Empfindlichkeit führt zu einem schlechten Signal/Rausch-Verhältnis in den NMR-Spektren.

Das Signal/Rausch-Verhältnis eines Spektrums lässt sich durch Akkumulation vieler gleicher Spektren verbessern. Je öfter ein Spektrum akkumuliert wird, desto besser ist das erhaltene Signal/Rausch-Verhältnis. Daher ist die Zeit, die benötigt wird um ein ^{15}N -NMR-Spektrum zu detektieren, von entscheidender Bedeutung. Wie schnell ein Experiment wiederholt, also ein weiteres Spektrum detektiert werden kann, ist von

der Spin-Gitter-Relaxation der gemessenen Signale abhängig. Nach einem 90° -Puls ist das NMR-Signal gesättigt und relaxiert aufgrund der Spin-Gitter-Relaxation (T_1) zurück ins thermische Gleichgewicht; die Gleichgewichtsmagnetisierung, die Magnetisierung des ungestörten Spinsystems, wird zurückgebildet.

Abbildung 3.5 zeigt den Aufbau der Gleichgewichtsmagnetisierung durch die T_1 -Relaxation. Außerdem sind in Tabelle 3.1 die prozentualen Anteile der relaxierten Gleichgewichtsmagnetisierung nach verschiedenen Wartezeiten in der Größenordnung von T_1 aufgeführt. Quantitative NMR-Spektren werden üblicherweise mit einer Pulswiederholzeit gemessen, die fünfmal der T_1 -Zeit der beobachteten Signale entspricht. Die Messzeit, die benötigt wird, um ein Spektrum mit gewünschtem Signal/Rausch-Verhältnis zu detektieren, ist eine wichtige Größe in der NMR-Spektroskopie. Daher wurde ebenfalls betrachtet, wie es sich auf das Signal/Rausch-Verhältnis auswirkt, wenn Spektren mit unterschiedlichen Pulswiederholzeiten in Größenordnungen von T_1 gemessen werden. Werden in der gleichen Messzeit mehrere Spektren mit unterschiedlichen Pulswiederholzeiten gemessen, ergeben sich Spektren mit unterschiedlichen Signalflächen. Diese Signalflächen wurden auf die Signalfläche des Spektrums mit einer Pulswiederholzeit, die fünfmal der T_1 -Zeit entspricht, normiert und sind ebenfalls in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Es zeigt sich, dass mit einer Pulswiederholzeit in der Größenordnung von T_1 ein 3,2mal besseres Signal/Rausch-Verhältnis erzielt wird als in einem Spektrum mit einer Pulswiederholzeit in der Größenordnung von fünf T_1 . Der Grund dafür ist, dass bei einer Pulswiederholzeit in der Größenordnung von T_1 das Spektrum fünfmal akkumuliert werden kann. Um ein optimales Signal/Rausch-Verhältnis in einer gegebenen Messzeit zu erhalten, ist es daher sinnvoll ^{15}N -EASY-MAS-NMR-Spektren mit einer Pulswiederholzeit in der Größenordnung von T_1 , des Signals mit der längsten T_1 -Zeit, zu detektieren. Um die Spektren quantitativ auswerten zu können, müssen die Signalflächen der einzelnen Signale allerdings im Nachhinein mathematisch bezüglich ihres T_1 -Relaxationsverhaltens korrigiert werden.

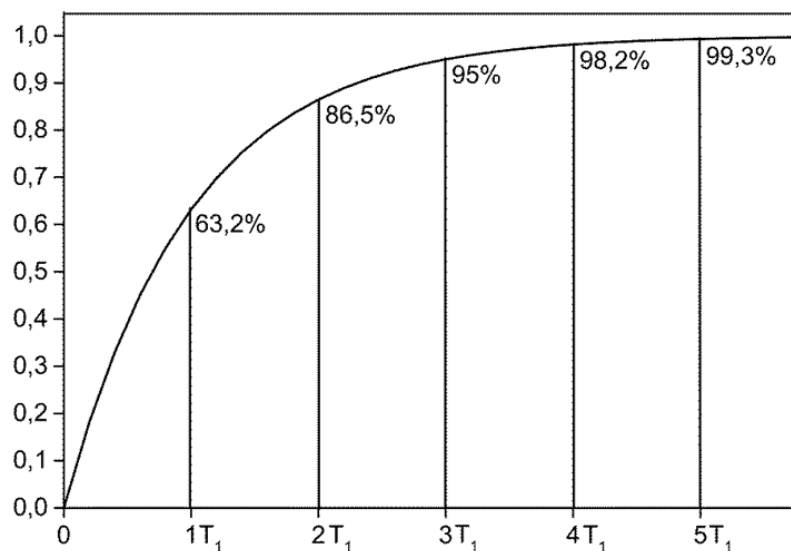


Abbildung 3.5: Aufbau der Gleichgewichtsmagnetisierung auf Grund der Spin-Gitter-Relaxation.

Tabelle 3.1: Anteil der relaxierten Gleichgewichtsmagnetisierung sowie die Signalfächen von Spektren bei konstanter Messzeit in Abhängigkeit der Pulswiederholzeit. Die Signalfächen wurden auf die Signalfäche des Spektrums bei einer Pulswiederholzeit in der Größenordnung von fünf T_1 normiert.

Pulswiederholzeit in T_1	Anteil der relaxierten Gleich- gewichtsmagnetisierung [%]	Normierte Signalfäche bei konstanter Messzeit
1	63,2	3,2
2	86,5	2,2
3	95	1,6
4	98,2	1,24
5	99,3	1

3.4 Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1

Wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, ist es für die Detektion von Spektren mit einem optimalen Signal/Rausch-Verhältnis sinnvoll, Spektren mit Pulswiederholzeiten in der Größenordnung von T_1 zu detektieren. Wird eine Pulswiederholzeit verwendet, die weniger als fünfmal T_1 eines auftretenden Signals entspricht, wird jedoch nur ein Teil der Signalfäche dieses Signals detektiert. Daher müssen die Signalfächen, der im Spektrum auftretenden Signale, für die quantitative Auswertung entsprechend ihres T_1 -Relaxationsverhaltens korrigiert werden. Für diese Korrektur ist eine schnelle und verlässliche Bestimmung der T_1 -Werte erforderlich.

1978 stellte Torchia eine Methode zur Bestimmung von T_1 -Zeiten vor; ^[54] diese wird im folgendem als Torchia-Methode bezeichnet. Die Torchia-Methode, deren Pulssequenz in Abbildung 3.6 gezeigt ist, nutzt zur Signalverstärkung bei der T_1 -Bestimmung die Kreuzpolarisation. Die Kreuzpolarisation kann in diesen Experimenten zur Anregung der ^{15}N -Signale genutzt werden, da es bei diesen Messungen nicht auf die relative Intensität der Signale zueinander, sondern auf den zeitlichen Intensitätsverlauf der Signale ankommt.

Um die T_1 -Zeiten der einzelnen Signale zu messen, werden zwei Messungen durchgeführt. Nachdem durch die Kreuzpolarisation ^{15}N -Magnetisierung in der xy-Ebene erzeugt wurde, wird diese in der ersten Messung durch einen 90° -Puls zurück in z-Richtung gespeichert. In der darauffolgenden Wartezeit τ relaxiert das Spinsystem aufgrund der T_1 -Relaxation. Bei kurzer Wartezeit τ entspricht die durch den Auslesepuls gemessene Signalfäche jener eines CPMAS-NMR-Spektrums. Bei langer Wartezeit τ relaxiert das Spinsystem jedoch zurück ins thermische Gleichgewicht und die gemessene Signalfäche entspricht der eines SP-MAS-NMR-Experiments. Im zweiten Experiment wird die durch CP erzeugte Magnetisierung nicht in z- sondern in -z-Richtung gespeichert. Auch in diesem Experiment relaxiert das Spinsystem in der Wartezeit τ zurück in den Gleichgewichtszustand. Wird nun wiederum das Signal nach verschiedenen Wartezeiten τ mit einem Auslesepuls detektiert, ergibt sich für kurze Wartezeiten τ ein

Spektrum ähnlich einem CPMAS-NMR-Spektrum allerdings mit invertierter Signalphase (negative Signalfläche). Bei langer Wartezeit τ relaxiert das Spinsystem wiederum in den Gleichgewichtszustand, sodass durch den Auslesepuls ein SP-MAS-NMR-Spektrum (mit positiver Signalfläche) detektiert wird.

Das Torchia-Spektrum ergibt sich aus der Differenz der Spektren dieser beiden Messungen. Bei kurzer Wartezeit τ kommt es zur Addition der Signalflächen aus den Spektren der ersten und der zweiten Messung, da das Spektrum der zweiten Messung mit negativer Signalfläche (invertierter Phase) detektiert wurde. Bei langer Wartezeit τ hingegen werden zwei normale SP-MAS-NMR-Spektren detektiert; daher kommt es bei der Subtraktion der Spektren zur Auslöschung des NMR-Signals. Die Effekte auf das Spinsystem sowie der Verlauf der im Spektrum detektierten Signalfläche in den beiden Experimenten in Abhängigkeit von der Wartezeit τ sind in Abbildung 3.7 gezeigt.

Die Torchia-Methode hat zwei Vorteile gegenüber anderen Methoden zur Messung von T_1 -Zeiten. Zum einen nutzt die Torchia-Methode für die Messungen der T_1 -Relaxation die Kreuzpolarisation. Durch diese werden die ^{15}N -Signale verstärkt und Spektren mit einem besseren Signal/Rausch-Verhältnis erhalten. Zum anderen wird durch die Torchia-Methode die Relaxationskurve (siehe Abbildung 3.5 einer üblichen Relaxationskurve) invertiert. Bei sehr kurzer Wartezeit τ wird also nahezu die maximale Signalfläche gemessen. Mit länger werdender Wartezeit τ nimmt die Signalfläche exponentiell ab bis sie bei $\tau \geq \text{fünf } T_1$ schließlich näherungsweise Null ist. Somit ist es möglich, T_1 -Zeiten aus nur zwei Messungen zu berechnen; eine Messung bei möglichst kurzer Wartezeit τ liefert annähernd die maximale Signalfläche. Eine weitere Messung bei einer beliebigen anderen Wartezeit τ , möglichst in der Größenordnung von T_1 , eine weitere Signalfläche und bei langer Wartezeit τ ($\tau \geq \text{fünf } T_1$) ist die Signalfläche aufgrund der Relaxation des Spinsystems Null. Aus diesen drei Messpunkten lässt sich unter Annahme eines exponentiellen Verlaufs der Relaxation die entsprechende T_1 -Zeit berechnen. Natürlich, wird

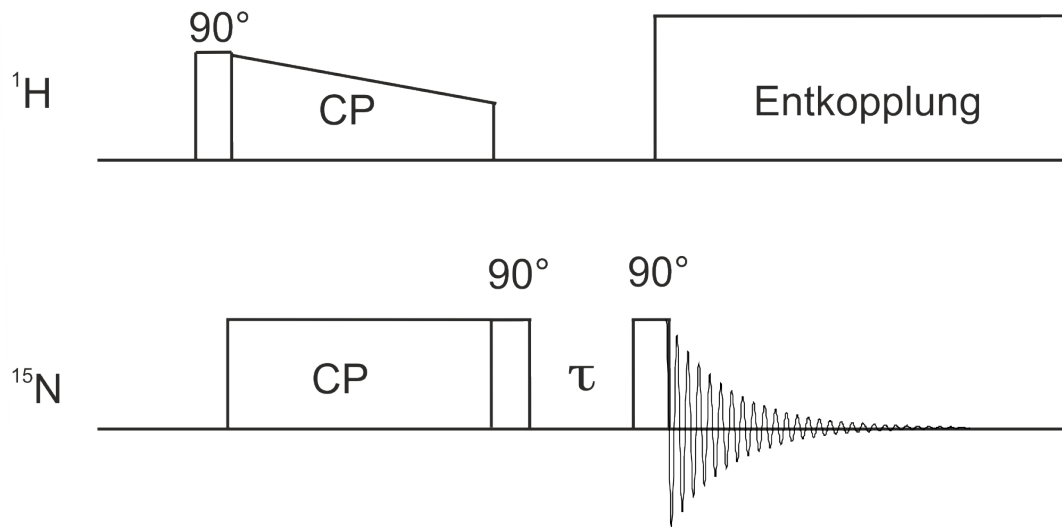


Abbildung 3.6: Pulssequenz der Torchia-Methode zur Messung von T_1 -Zeiten.

die Bestimmung der T_1 -Zeit umso verlässlicher, je mehr Punkte für ihre Berechnung bestimmt werden.

Ein Nachteil der Torchia-Methode ist, dass T_1 -Zeiten von Signalen die nicht mittels Kreuzpolarisation angeregt werden, mobile Spezies oder solche ohne Protonen in der Umgebung, nicht oder nur schlecht gemessen werden können.

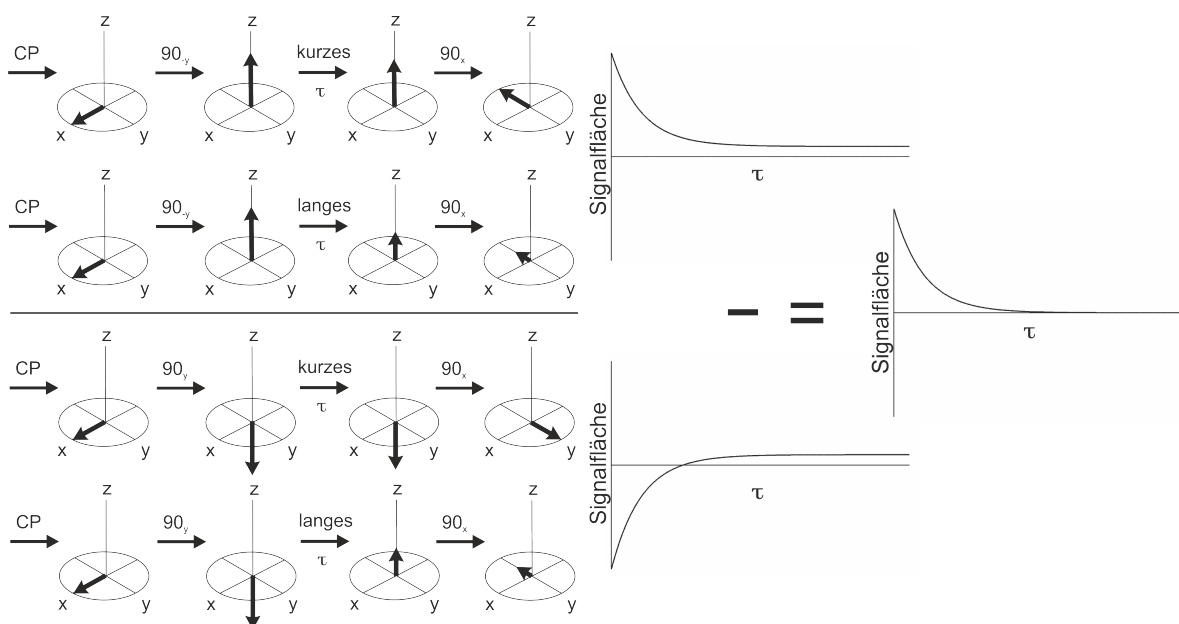


Abbildung 3.7: Effekte der Pulse der Pulssequenz der Torchia-Methode auf das Spinsystem sowie der Verlauf der detektierten Signalfächen in Abhängigkeit der Wartezeit τ .

3.5 Messungen gegen internen Standard

Wie in den vorhergehenden Abschnitten besprochen, können die Signale von adsorbiertem Pyridin in ^{15}N -EASY-MAS-NMR-Spektren quantitativ ausgewertet werden. Allerdings liefert die Auswertung dieser Signale nur relative quantitative Aussagen über die vorhandenen sauren Zentren auf der Oberfläche eines Katalysators. Es kann also nur festgestellt werden, wie viele Lewis-Zentren im Vergleich zu Brønsted-Zentren ein Katalysator aufweist. Der Grund dafür ist, dass bei der Präparation der Proben für die NMR-Messungen schwach adsorbierte Pyridinmoleküle zum größten Teil aus den Proben entfernt werden (siehe Abschnitt 10.2.5 im experimentellen Teil). Daher ist nicht bekannt wie viele Pyridinmoleküle in den Proben verbleiben und mittels ^{15}N -MAS-NMR detektiert werden.

Um die sauren Zentren eines Katalysators absolut zu quantifizieren, daher die Konzentration der Zentren zu ermitteln, müssen die Spektren gegen einen Standard gemessen werden. In dieser Arbeit wurden alle Proben mit Ammoniumchlorid als internem Standard versetzt. Dafür wurden die

Proben bevor sie in die Rotoren für die NMR-Messungen gefüllt wurden mit einer bestimmten Menge Ammoniumchlorid vermischt (10-20 w%). Da die zugesetzte Masse, die molare Masse sowie der Anreicherungsgrad an ^{15}N im Ammoniumchlorid bekannt waren, konnte die Anzahl an ^{15}N markierten Ammoniumchloridmolekülen in den Rotoren errechnet werden. Durch Vergleich der Signalfläche des Ammoniumchlorids mit den Signalflächen der Pyridinmoleküle adsorbiert an den sauren Zentren konnten die Konzentrationen an sauren Zentren absolut bestimmt werden.

Um den Fehler in den quantitativen Messungen zu minimieren, ist es von Vorteil, wenn die Signalfläche des Ammoniumchlorids in der gleichen Größenordnung liegt, wie die Signalflächen der Pyridinsignale. Ammoniumchlorid mit einer natürlichen Häufigkeit an ^{15}N liefert, wenn es zu 10 bis 20 w% der Probe zugesetzt wird, nur ein relativ kleines ^{15}N -Signal. Daher wurden durch Mischung von Ammoniumchlorid (^{15}N Anreicherung 0,37 %) mit ^{15}N angereichertem Ammoniumchlorid (^{15}N Anreicherung 95 %) zwei Ammoniumchloride hergestellt, in denen die Häufigkeit an ^{15}N 7 und 10 % betrug. Die Häufigkeit an ^{15}N in diesen Mischungen wurde bestimmt, indem diese Probe dreimal in Rotoren gefüllt und gegen angereichertes Ammoniumchlorid gemessen wurde.

Während für die Messungen der hydroxylierten Magnesiumfluoride unterschiedlich stark angereicherte Ammoniumchloride verwendet wurden, kam bei den Messungen der Aluminiumhydroxidfluoride nur das Ammoniumchlorid mit einer sieben prozentigen ^{15}N Häufigkeit zu Einsatz.

4 Weitere Methoden zur Quantifizierung saurer Zentren

Neben den bereits besprochenen Methoden werden in der Literatur weitere Methoden zur Quantifizierung saurer Zentren auf der Oberfläche von Feststoffen beschrieben und diskutiert. [25, 26, 43, 55]

In einigen dieser Methoden kann ebenfalls Pyridin als Sondenmolekül verwendet werden. Im Folgenden werden die Mikrokalorimetrie, [56] für die Quantifizierung der Summe aller sauren Zentren, und die Röntgenphotoelektronenspektroskopie, [57] für die relative Quantifizierung von Lewis- und Brønsted-Zentren, näher betrachtet.

Mikrokalorimetrie

Bei Untersuchungen mittels Mikrokalorimetrie wird die Wärme, die bei der Adsorption einer Base an die sauren Zentren eines Katalysators entsteht, genutzt, um die sauren Zentren des Katalysators zu quantifizieren. Dazu werden bei einer festgelegten Temperatur schrittweise kleine Mengen an Base an die Oberfläche des Katalysators adsorbiert. Die Adsorption einer Base an ein saures Zentrum ist eine exotherme Reaktion. Die aufgrund dieser Säure-Base-Reaktion freiwerdende Wärme wird detektiert und anschließend als Adsorptionsenthalpie gegen die Menge an adsorbierter Base aufgetragen. Solange die Konzentration an sauren Zentren größer ist, als die Menge an adsorbierter Base, ist die Adsorptionsenthalpie groß und liegt beispielsweise für die Brønsted-Zentren eines H-MFI Zeolithen bei der Adsorption von Pyridin in der Größenordnung von 200 kJ/mol. [58] Sobald alle sauren

Zentren mit Base gesättigt sind, fällt die Adsorptionsenthalpie bei der Adsorption weiterer Basenmoleküle. Der Grund dafür ist, dass die Base nur noch schwach an der Oberfläche adsorbiert wird und somit weniger Adsorptionsenthalpie frei wird. Im Falle des H-MFI Zeolithen mit Pyridin liegt die Adsorptionsenthalpie nach der Sättigung der sauren Zentren bei 70 kJ/mol. [58]

Theoretisch kann die Adsorptionsenthalpie als Maß für die Säurestärke eines Katalysators genutzt werden. Die Bestimmung der Säurestärke mittels Mikrokalorimetrie ist jedoch nur eingeschränkt möglich, da die freiwerdende Adsorptionsenthalpie von verschiedenen Faktoren, wie der Struktur der verwendeten Base, der lokalen Geometrie der sauren Zentren und dem Beladungsgrad der Oberfläche, abhängt. Beispielsweise wurden bei der Adsorption von Ammoniak an Zeolithe des Typs H-ZSM-5 Adsorptionsenthalpien von 100 und 200 kJ/mol [56] und bei der Adsorption von Pyridin Adsorptionsenthalpien zwischen 140 und 200 kJ/mol [58–60] gemessen. Als Grund dafür, dass am gleichen Zeolith-Typ unterschiedliche Adsorptionsenthalpien gemessen werden, werden Unterschiede in der Synthese, der Vorbehandlung der Zeolithe und unterschiedliche Bedingungen bei den Mikrokalorimetriemessungen diskutiert. [25]

Ein weiterer Nachteil bei der Quantifizierung der Zentren mittels Mikrokalorimetrie ist, dass nicht festgestellt werden kann, auf welche Art die Base an den sauren Zentren adsorbiert wird. Es kann daher nicht bestimmt werden, ob es sich bei den Zentren um Lewis-, Brønsted- oder eine Mischung aus verschiedenen Zentren handelt.

Zudem ist die Temperatur, bei der die Mikrokalorimetriemessungen durchgeführt werden, ein kritischer Faktor. Die Adsorptionstemperatur muss einerseits hoch genug gewählt werden, dass die adsorbierte Base auf der Oberfläche mobil ist und alle sauren Zentren innerhalb kurzer Zeit erreichen kann. Andererseits kann es bei zu hoher Temperatur zu Reaktionen auf der Oberfläche kommen. Durch diese Reaktionen wird eine gemischte Enthalpie aus Adsorptions- und Reaktionsenthalpie detektiert.

Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) ist neben der NMR- und FTIR-Spektroskopie eine weitere Möglichkeit, um Lewis- und Brønsted-Zentren voneinander zu unterscheiden. Dafür wird ebenfalls häufig Pyridin als Sondenmolekül verwendet. ^[57, 61, 62] Nach der Adsorption von Pyridin an die Oberfläche des Katalysators können die Signale des N(1s) Niveaus von Pyridin genutzt werden, um Lewis- ^[61] und Brønsted-Zentren ^[57] zu unterscheiden. Dabei können ebenfalls Zentren unterschiedlicher Säurestärke unterschieden werden. ^[57, 61] Wie bei Untersuchungen mittels NMR-Spektroskopie sind die Signalfächen in einem XPS-Spektrum direkt proportional zur Anzahl der detektierten Kerne. Somit können XPS-Spektren genutzt werden, um Konzentrationen an Zentren relativ zu einander zu bestimmen.

Die Unterscheidung verschiedener saurer Zentren mittels XPS ist allerdings schwierig, da sich die Signale von Pyridinmolekülen an verschiedenen Zentren überlagern. ^[57, 61, 62] Zudem beträgt die Eindringtiefe in die Probe, der zur Erzeugung der Photoelektronen verwendeten Röntgenstrahlung, nur wenige μm . Bei porösen Katalysatoren kann dies zu Fehlern bei der Quantifizierung der sauren Zentren führen, da sich die Art und/oder die Konzentration der Zentren im Inneren und an der Oberfläche des Partikels unterscheiden können.

NMR-Spektroskopie mit weiteren Sondenmolekülen

Neben Stickstoffbasen werden in der NMR-Spektroskopie weitere Kerne für die Charakterisierung saurer Festkörper eingesetzt. ^[26, 43, 55] Beispielsweise wurde gezeigt, dass die Konzentration an sauren Zentren mittels Titration eines sauren Katalysators mit ^{13}C markiertem Acetonitril ^[63] oder Aceton ^[64, 65] gemessen werden kann. Dabei wird die Veränderung der Linienbreite in ^{13}C -MAS-NMR-Spektren genutzt. Aceton und Acetonitril werden an den sauren Zentren eines Katalysators immobilisiert. Dies führt zu breiten Linien in den NMR-Spektren der adsorbierten Moleküle. Übersteigt nun die

Konzentration adsorbierter Sondenmoleküle die Konzentration an sauren Zentren, sind die überschüssigen Sondenmoleküle auf der Oberfläche mobil und können mit den an den sauren Zentren adsorbierten Sondenmolekülen austauschen. Dieser Austausch ist sehr schnell, sodass die Mobilität aller Sondenmoleküle steigt und in den ^{13}C -NMR-Spektren schmale Signale für die Sondenmoleküle detektiert werden.

Weitere wichtige Sondenmoleküle in der NMR-Spektroskopie sind Trimethylphosphin und Trimethylphosphinoxid. Die Arbeitsgruppe um Lunsford *et al.* [66] war eine der Ersten, die Trimethylphosphin (TMP) und ^{31}P -MAS-NMR für die Quantifizierung von sauren Zentren auf der Oberfläche von Festkörpern verwendeten. Der große Vorteil bei der Verwendung von TMP als Sondenmolekül ist, dass nur ein natürliches Phosphorisotop ^{31}P existiert und dieses zudem eine gute Empfindlichkeit in der NMR-Spektroskopie aufweist. Dadurch können in kurzer Zeit NMR-Spektren mit gutem Signal/Rausch-Verhältnis von adsorbiertem TMP erhalten werden.

Ebenso, wie mit Pyridin als Sondenmolekül, können mit TMP Lewis- und Brønsted-Zentren voneinander unterschieden werden. Sowohl mit Pyridin, als auch mit TMP, ist es zudem möglich, Lewis-Zentren unterschiedlicher Säurestärke zu unterscheiden. Allerdings wurde berichtet, dass die Empfindlichkeit von TMP gegenüber der Säurestärke verschiedener Lewis-Zentren geringer ist, als mit Pyridin. [43] Brønsted-Zentren unterschiedlicher Säurestärke können sowohl von TMP, als auch von Pyridin nur schlecht voneinander unterschieden werden. [43]

Der größte Nachteil bei Arbeiten mit TMP ist dessen hohe Reaktivität, im Besonderen gegenüber Sauerstoff. Haw *et al.* zeigten, [19] dass TMP nicht nur mit Sauerstoff aus der Luft, sondern auch mit der Oberfläche sulfatierter Zirkonoxid-Katalysatoren zu Trimethylphosphinoxid (TMPO) reagieren kann. In derselben Arbeit zeigten Haw *et al.* [19] zudem, dass TMP an Brønsted-Zentren zu $\text{P}(\text{CH}_3)_4^+$ und $\text{PH}(\text{CH}_3)_2$ reagieren kann. Diese zusätzlich auftretenden Spezies machen die Zuordnung der in den ^{31}P -MAS-NMR-Spektren auftretenden Signale schwierig.

Aufgrund der hohen Reaktivität des TMP wurden von einigen Gruppen Trialkylphosphinoxide, insbesondere Trimethylphosphinoxid (TMPO), als Sondenmoleküle eingesetzt. [67, 68] TMPO zeichnet sich dadurch aus, dass Brønsted-Zentren unterschiedlicher Säurestärke unterschieden werden können. Der Nachweis von Lewis-Zentren mittels TMPO ist jedoch schwierig, da TMPO nicht direkt mit Lewis-Zentren wechselwirkt. Erst wenn Wassermoleküle an die Lewis-Zentren eines Katalysators adsorbiert werden, können diese Wassermoleküle als schwache Brønsted-Zentren wirken und mit TMPO wechselwirken.

In gut charakterisierten Katalysatorsystemen wie Zeolithen kann neben adsorbierten Sondenmolekülen ebenfalls die ^1H -NMR-Spektroskopie zur Quantifizierung von Brønsted-Zentren eingesetzt werden. [55] Bei den katalytisch aktiven Brønsted-Zentren von Zeolithen handelt es sich vor allem um verbrückte Hydroxylgruppen des Typs $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$. Durch die Bestimmung der Anzahl dieser Hydroxylgruppen mittels ^1H -NMR-Spektroskopie, kann die Konzentration an Brønsted-Zentren des Katalysators bestimmt werden.

5 Die Säurestärke fester Säuren

Neben der Konzentration saurer Zentren auf der Oberfläche spielt auch die Säurestärke der auftretenden Zentren eine entscheidende Rolle für die Aktivität eines Katalysators in der Katalyse. In dieser Arbeit wird auf die Säurestärke der untersuchten Katalysatoren nicht explizit eingegangen. Der Grund dafür ist, dass es sich bei den untersuchten Katalysatoren der beiden Probenreihen, den hydroxylierten Magnesiumfluoriden und den Aluminiumhydroxidfluoriden, jeweils um sehr ähnliche Materialien handelt. Daher kann angenommen werden, dass sich die Säurestärke der sauren Zentren innerhalb einer Probenreihe nicht signifikant ändert. Die Säurestärke der Zentren unterscheidet sich aber zwischen den beiden Probenreihen. So wurden die hydroxylierten Magnesiumfluoride, als Vertreter schwach saurer Katalysatoren untersucht und die Aluminiumhydroxidfluoride, als Vertreter stark saurer Katalysatoren.

Zwei der bereits vorgestellten Methoden sind theoretisch besonders für die Bestimmung der Säurestärke eines Katalysators geeignet. Dies ist zum einen die Temperatur-programmierte Desorption von Sondenmolekülen und die Mikrokalorimetrie. Mit beiden Methoden, bei der TPD aufgrund der detektierten Desorptionstemperatur und in der Mikrokalorimetrie anhand der freiwerdenden Adsorptionsenthalpie, kann theoretisch die Energie berechnet werden mit der die Sondenmoleküle an die sauren Zentren gebunden werden. Diese Energie ist ein Maß für die Säurestärke der sauren Zentren.

Wie allerdings gezeigt wurde, hängt die Desorptionstemperatur bei TPD-Messungen von den experimentellen Bedingungen ab ^[25] und in der

Mikrokalorimetrie kann sich die detektierte Adsorptionsenthalpie aufgrund verschiedener Parameter für den gleichen Katalysator unterscheiden. [56, 58–60]

Die Säurestärke eines Katalysators wird daher häufig aufgrund der Aktivität des Katalysators in Testreaktionen oder aufgrund der Verschiebungen spezifischer Banden von Indikator-Molekülen in UV-Vis-Spektren bestimmt. [25, 69]

Neben der UV-Vis-Spektroskopie kann auch die NMR- und die FTIR-Spektroskopie genutzt werden, um die Säurestärke eines Katalysators abzuschätzen. Ein Überblick über Methoden zur Bestimmung der Säurestärke insbesondere mittels NMR-Spektroskopie wurde von Brunner und Pfeifer vorgestellt. [43]

Für Lewis-Zentren zeigten Paukshtis und Yurchenko [70] mittels Adsorption von Pyridin an verschiedene Zeolithe und Zirkoniumoxide, dass die Adsorptionswärme von Pyridin an die Lewis-Zentren eines Katalysators mit der Verschiebung der ν_{8a} -Schwingungsbande des Pyridins im FTIR-Spektrum korreliert. Chu *et al.* [71] postulierten aufgrund von Dichtefunktionalrechnungen, durchgeführt für TMP adsorbiert an verschiedenen Chlorofluoriden von Bor, Aluminium und Titan, dass eine Korrelation zwischen der Bindungsenergie von TMP an Lewis-Zentren und der chemischen Verschiebung dieser Moleküle in ^{31}P -NMR-Spektren besteht. Für Pyridin adsorbiert an Lewis-Zentren wurden ebenfalls unterschiedliche chemische Verschiebungen in ^{15}N -MAS-NMR-Spektren berichtet. [17, 38] Es ist daher wahrscheinlich, dass auch die Bindungsenergie von Pyridin an Lewis-Zentren mit der chemischen Verschiebung in ^{15}N -MAS-NMR-Spektren korreliert.

Ähnlich wie für Lewis-Zentren kann die Säurestärke von Hydroxylgruppen (Brønsted-Zentren) anhand der Streckschwingung der Hydroxylgruppen im FTIR-Spektrum oder aufgrund ihrer chemischen Verschiebung im ^1H -MAS-NMR-Spektrum abgeschätzt werden. [43, 72, 73] Sowohl das Signal der Hydroxylgruppen im FTIR- als auch im NMR-Spektrum zeigen eine Korrelation mit der Deprotonierungsenergie der Hydroxylgruppen, also jener Energie, die notwendig ist, um ein Proton von der

Hydroxylgruppe zu entfernen. ^[43, 72, 73] Diese Korrelation gilt allerdings nur uneingeschränkt wenn adsorbierte Moleküle vom Katalysator desorbiert wurden, die Konzentration an Hydroxylgruppen auf der Oberfläche gering ist und zusätzliche elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Hydroxylgruppen und dem Katalysator ausgeschlossen werden können. ^[43] Sobald nämlich Wasserstoffbrücken zwischen den Hydroxylgruppen und anderen Molekülen ausgebildet werden, kann die Säurestärke der Hydroxylgruppen nicht mehr direkt aus den FTIR- oder NMR-Signalen abgeleitet werden. ^[43]

Diese Verschiebung der Signale bei der Adsorption von Molekülen wird aber auch verwendet, um die Säurestärke der Hydroxylgruppen abzuschätzen. So werden basische Sondenmoleküle wie deuteriertes Pyridin oder Acetonitril eingesetzt, um die Säurestärke von Hydroxylgruppen zu bestimmen. ^[43, 74] Durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken oder die Bildung von Ionenpaaren kommt es zur Verschiebung der Signale der Hydroxylgruppen in den ¹H-MAS-NMR- oder FTIR-Spektren. Anhand dieser Verschiebung wird dann die Säurestärke der Hydroxylgruppen abgeleitet.

6 Beweglichkeit von Pyridin auf sauren Oberflächen

Wie in den vorhergehenden Kapiteln beschrieben wurde, ist ^{15}N markiertes Pyridin ein geeignetes Sondenmolekül, um saure Festkörper zu untersuchen. In verschiedenen Arbeiten ^[20-24] wird allerdings berichtet, dass schwach adsorbierte Pyridinmoleküle auf Oberflächen von Festkörpern mobil sind und zwischen verschiedenen Adsorptionszuständen wechseln können. So untersuchten Limbach, Shenderovich und andere ^[20, 22, 75] über Wasserstoffbrücken adsorbierte Pyridinmoleküle an Silikat-Materialien. In diesen Materialien werden die Pyridinmoleküle nur schwach über Wasserstoffbrücken an die Oberfläche adsorbiert. Die Autoren zeigten, dass diese schwach adsorbierte Pyridinspezies geeignet ist, um Oberflächendefekte und Diffusionskoeffizienten in diesen Materialien zu untersuchen. Außerdem zeigten Michel *et al.* sowie Maciel *et al.*, ^[23, 24] dass sowohl die ^{15}N -chemische Verschiebung von protoniertem Pyridin an Brønsted-Zentren, als auch jene von Pyridin koordiniert an Lewis-Zentren vom Grad der Beladung der Probe mit Pyridin abhängen können. Als Grund für diese Abhängigkeit der ^{15}N -Verschiebung von der Beladung, nannten die Autoren einen schnellen Austausch der Pyridinmoleküle adsorbiert an sauren Zentren mit schwach adsorbierten Pyridinmolekülen.

Für die Quantifizierung saurer Zentren ist die Kenntnis der Geschwindigkeit auftretender Austauschprozesse von Pyridinmolekülen zwischen verschiedenen Adsorptionszuständen von Bedeutung. Ein schneller Austausch zwischen zwei oder mehreren Adsorptionszuständen führt dazu, dass die Signale dieser Adsorptionszustände, mit unterschiedlichen chemischen Verschiebungen, entweder verschoben werden oder sich sogar

zu einem neuen gemitteltem Signal überlagern. Solche Verschiebungen der Signale können zur Fehlinterpretation der Spektren führen. Die Signalfäche eines gemittelten Signals setzt sich aus den Signalfächen aller am Austausch beteiligten Adsorptionszustände zusammen. Die Berechnung der einzelnen Signalfächenanteile der jeweiligen Adsorptionszustände aus einem solchen gemittelten Signal ist daher schwierig.

Hydroxylierte Magnesiumfluoride, die über den fluorolytischen Sol-Gel Prozess ^[76] hergestellt wurden, verfügen über schwach bis mittelstarke saure Lewis- und Brønsted-Zentren. ^[6, 77] Eine geringere Säurestärke der Zentren führt zu einer schwächeren Adsorption des Pyridins an die sauren Zentren. Schwach adsorbierte Pyridinmoleküle können eher an Austauschprozessen teilnehmen. Daher sind die hydroxylierten Magnesiumfluoride ein geeignetes Modellsystem, um den Austausch von Pyridinmolekülen auf der Oberfläche von festen Säuren zu untersuchen.

6.1 ^{15}N -EASY-MAS-NMR-Spektren

Ein mit 75%iger Flusssäure hergestelltes hydroxyliertes Magnesiumfluorid wurde bei zwei unterschiedlichen Beladungen mit Pyridin untersucht. Beide Proben wurden zuerst mit einem Überschuss an ^{15}N -Pyridin beladen und dieses für 60 Minuten bei 150 °C in der Probe verteilt. Anschließend wurde überschüssiges Pyridin im Vakuum bei 25 °C (Probe H mit hoher Pyridinbeladung) beziehungsweise bei 150 °C (Probe G mit geringer Pyridinbeladung) für eine Stunde von der Probe desorbiert. Die ^{15}N -EASY-MAS-NMR-Spektren beider Proben sind in Abbildung 6.1 gezeigt.

In beiden Proben werden Signale für Pyridin koordiniert an Lewis-Zentren (LZ, isotrope ^{15}N -Verschiebung -100 ppm, schmales Signal mit Rotationsseitenbanden), Pyridin protoniert an Brønsted-Zentren (BZ, -175 ppm, schmales Signal mit schwachen Rotationsseitenbanden), und Pyridinmoleküle adsorbierte über Wasserstoffbrücken (WB, -88 ppm, breit) detektiert. Die Verschiebung der Signale unterscheidet sich leicht für beide Proben: -98 ppm (LZ), -174 ppm (BZ), und -87 ppm (WB) in der hoch

beladenen Probe und -102 ppm (LZ), -176 ppm (BZ), und -89 ppm (WB) in der gering beladenen Probe. Zusätzlich tritt in der hoch beladenen Probe ein breites Signal bei -49 ppm auf. Dieses ist auf schwach adsorbierte Pyridinmoleküle zurückzuführen. Vermutlich stammt dieses Signal von an der Oberfläche physisorbiertem Pyridin (PP). Normalerweise wird physisorbiertes Pyridin bei einer Verschiebung von -64 ppm beobachtet.^[20, 78] Allerdings zeigten Rechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie,^[79] dass isoliertes Pyridin bei einer chemischen Verschiebung von -43 ppm auftreten kann.

Durch Simulation der ^{15}N -EASY-MAS-NMR-Spektren beider Proben mittels DmFit^[80] konnten die relativen ^{15}N -Signalflächen der stark adsorbierten Pyridinmoleküle (LZ und BZ), sowie der schwach adsorbierten Pyridinmoleküle (WB und PP) bestimmt werden. Abbildung 6.1 zeigt beispielhaft die Simulation des Spektrums für die hoch beladene Probe H. Die ermittelten Signalintensitäten und isotropen ^{15}N -Verschiebungen sind in Tabelle 6.1 aufgeführt. Die Analyse der ^{15}N -EASY-MAS-NMR-Spektren beider Proben zeigt, dass in Probe H circa 50% aller Pyridinmoleküle schwach an der Oberfläche adsorbiert sind während in Probe G nur 14% der Pyridinmoleküle schwach adsorbiert sind. Ungeachtet dieser unterschiedlichen Beladung ist das Verhältnis von LZ zu BZ in beiden Proben gleich groß, rund 4,5 zu 1. Dies deutet darauf hin, dass alle zugänglichen sauren Zentren von Pyridin besetzt werden.

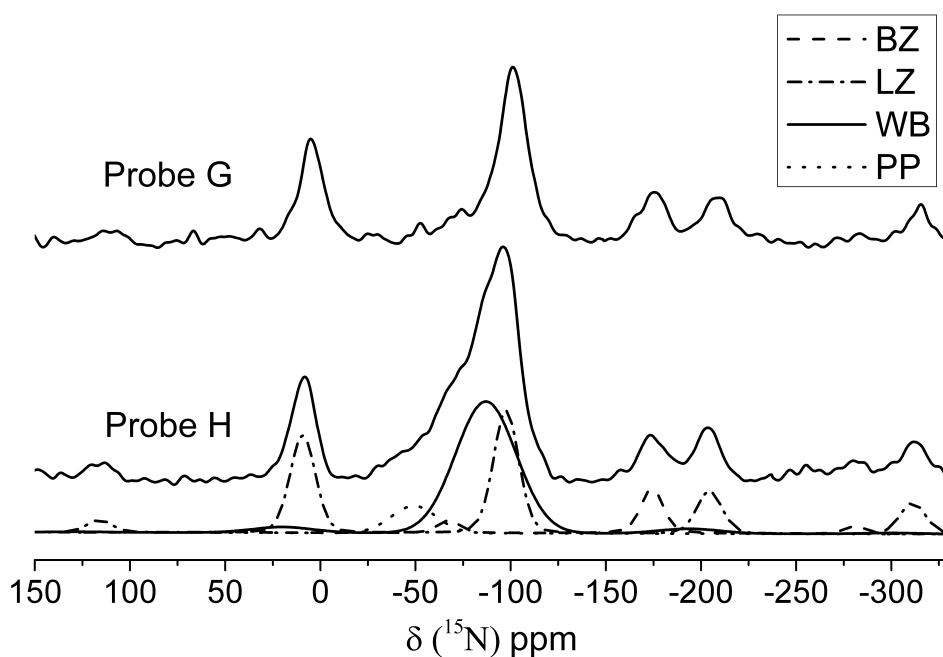


Abbildung 6.1: ^{15}N -EASY-MAS-NMR-Spektren der mit Pyridin beladenen hydroxylierten Magnesiumfluorid-Proben (Probe G geringe Pyridinbeladung; Probe H hohe Pyridinbeladung). Vier Signale werden beobachtet: Pyridin an Brønsted-Zentren (BZ, -175 ppm), an Lewis-Zentren (LZ, -100 ppm), adsorbiert über Wasserstoffbrücken (WB, -88 ppm), und physisorbiertes Pyridin (PP, -49 ppm) - nur in der hoch beladenen Probe H. Für Probe H ist die Simulation der einzelnen Linien gezeigt.

Tabelle 6.1: Positionen der ^{15}N -Signale und relative Konzentrationen an Pyridin in den verschiedenen Adsorptionszuständen in der hoch (H) und gering (G) beladenen Probe der hydroxylierten Magnesiumfluoride.

	Art der Adsorption	Brønsted-Zentren (BZ)	Lewis-Zentren (LZ)	Wasserstoffbrücken (WB)	Physisorbiert (PP)
Probe H	^{15}N -Verschiebung [ppm]	-174	-98	-87	-49
	Relative Signalfläche [%]	9,3	41,5	43,2	6
	Relative Signalfläche auf dem Austauschplateau [%]	12,7	40,4	40,9	(6)
Probe G	^{15}N -Verschiebung [ppm]	-176	-102	-89	
	Relative Signalfläche [%]	15,6	71,0	13,4	
	Relative Signalfläche im CP-Spektrum [%]	32,4	67,6		

6.2 1D-Austauschexperimente

6.2.1 Selektion der stark adsorbierten Pyridinsignale

Erste Hinweise auf die Beweglichkeit von Pyridin in den untersuchten Proben zeigten sich in zwei Experimenten. In Kreuzpolarisationsspektren (CP), als auch in rotor-synchronen Echo-Spektren (RSEcho) können die sich überlagernden LZ-, WB- und PP- Signale separiert werden. In diesen Spektren werden nur die Signale der LZ und BZ detektiert. Abbildung 6.2 zeigt das ^{15}N -EASY-MAS-NMR- und RSEcho-Spektrum der hoch beladenen Probe H. Beide Spektren (oben und Mitte) wurden unter gleichen experimentellen Bedingungen gemessen, sodass die Signalfächen verglichen werden können. Der Umstand, dass die Signale für WB und PP im RSEcho-Spektrum schon nach zwei Rotorperioden (300 μs) nicht mehr auftreten, weist deutlich auf die Beweglichkeit dieser Pyridinmoleküle hin.

Um zu überprüfen, ob die schwach adsorbierten, beweglichen Pyridinmoleküle WB und PP mit den Pyridinmolekülen an LZ und BZ austauschen, wurden 1D-Austauschexperimente durchgeführt. Für Probe H wurde zur Selektion der LZ und BZ eine Pulssequenz mit RSEcho-Sequenz verwendet (siehe Abbildung 11.1 im Anhang). Probe G zeigte im Gegensatz zu Probe H eine gute CP-Effizienz, sodass für diese Probe CP zur Selektion der LZ und BZ genutzt wurde. Die verwendete Pulssequenz entspricht der Pulssequenz der Torchia-Methode (Abbildung 3.6).

Im ersten Teil der Pulssequenz werden jene Pyridinmoleküle an LZ und BZ durch die RSEcho-Sequenz beziehungsweise CP-Sequenz selektiert. Daraufhin wird im zweiten Teil der Pulssequenz die selektierte Magnetisierung dieser Signale durch einen 90° -Puls zurück in z-Richtung (bzw. in einer zweiten Messung in $-z$ -Richtung) gespeichert. Dadurch wird in der darauffolgenden Austauschzeit t_M die Spin-Spin-Relaxation vermieden. Am Ende der Austauschzeit wird durch einen weiteren 90° -Puls die Magnetisierung ausgelesen.

Für Probe H ist ein solches RSEcho-Austauschspektrum (mit einer Austauschzeit von 100 ms) in Abbildung 6.2 (unten) gezeigt. Die gewählte

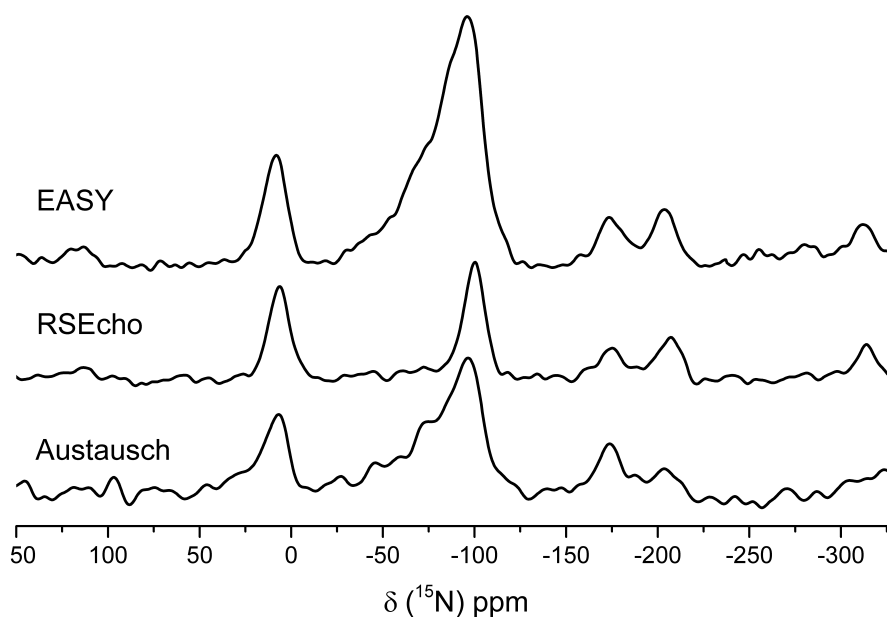


Abbildung 6.2: ^{15}N -EASY-MAS-NMR-Spektrum (oben) und RSEcho-Spektrum nach zwei Rotorperioden (300 μs) (Mitte) der hoch beladenen Probe H sowie ein 1D-Austauschspektrum (unten) nach einer Austauschzeit t_M von 100 ms.

Austauschzeit von 100 ms ist wesentlich kürzer, als die T_1 -Zeit (0,8 s) der ^{15}N -Signale. Es zeigt sich, dass die Signalfächen der LZ- und BZ-Signale im Vergleich zum RSEcho-Spektrum abnehmen, während gleichzeitig die breiten Signale der WB und PP wieder im Spektrum erscheinen.

6.2.2 Veränderung der Signalfächen mit der Austauschzeit

Abbildung 6.3 und Abbildung 6.4 zeigen die integrierten Signalfächen der verschiedenen Pyridinspezies, als Funktion der Austauschzeit t_M beider Proben H und G. Diese Daten zeigen deutlich, dass ein langsamer Austauschprozess in beiden Proben stattfindet. Der Austauschprozess läuft auf einer Zeitskala von circa 50 - 100 ms ab und erreicht dann ein Gleichgewicht. Spindiffusion, als Ursache für die Übertragung der Magnetisierung von einer Art adsorbierter Pyridinmoleküle auf eine andere, kann ausgeschlossen werden, da Limbach *et al.* [81] zeigten, dass die

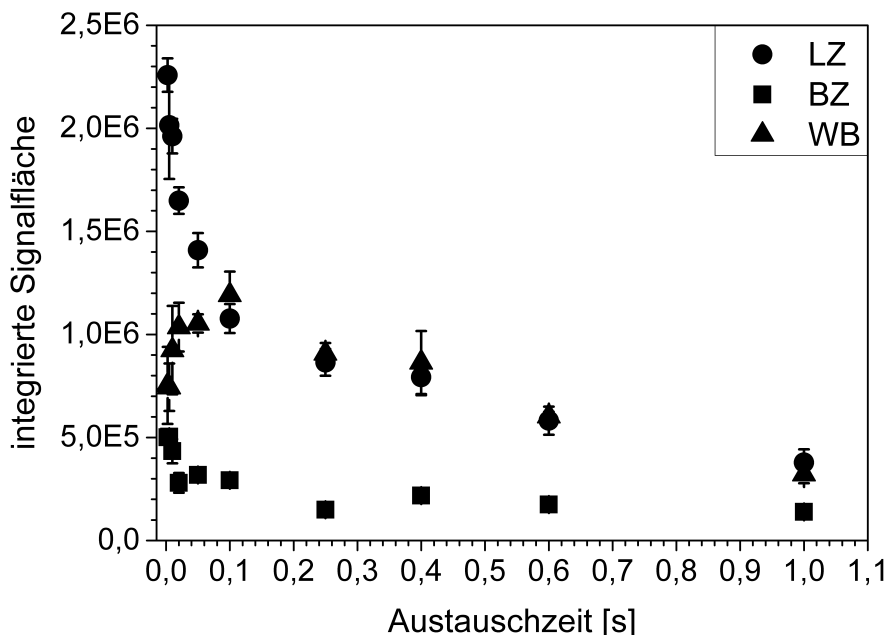


Abbildung 6.3: Integrierte Signalfächen der verschiedenen Pyridinsignale gegen die Austauschzeit in der hoch beladenen Probe H nachdem die LZ- und BZ-Signale mittels rotor-synchronem Echo selektiert wurden. Die gezeigten Fehler entsprechen der doppelten Standardabweichung mehrerer Simulationen. Auf die Darstellung des ebenfalls detektierten PP-Signals wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

^{15}N - ^{15}N -Dipolkopplung bereits bei moderaten MAS-Frequenzen von 2 kHz ausgemittelt wird.

Eine weitere wichtige Eigenschaft der Proben zeigt sich in den Signalfächen der verschiedenen Pyridinspezies bei langen Austauschzeiten. Offensichtlich weisen alle Pyridinsignale die gleiche T_1 -Zeit auf. Dies bedeutet, dass die Spin-Gitter-Relaxation für alle Pyridinsignale gleich schnell ist. Die T_1 -Zeiten unterscheiden sich allerdings stark zwischen beiden Proben. Während die Pyridinsignale in der hoch mit Pyridin beladenen Probe H alle eine T_1 -Zeit von circa 0,8 s aufweisen, besitzen die Pyridinsignale in der Probe G eine T_1 -Zeit von 5,7 s. Der Grund dafür, dass alle Pyridinsignale dieselbe T_1 -Zeit besitzen, ist der Austausch der Pyridinmoleküle zwischen den verschiedenen Adsorptionszuständen. Zudem deuten die Messungen darauf hin, dass die T_1 -Zeiten der Pyridinsignale einer Probe, die am Austausch beteiligt sind,

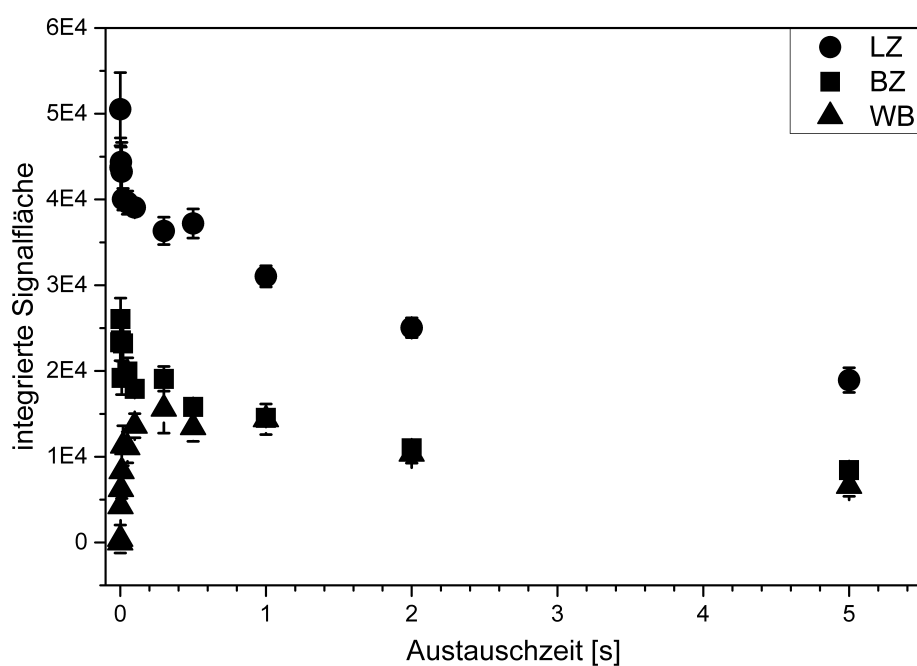


Abbildung 6.4: Integrierte Signalfächen der verschiedenen Pyridinsignale gegen die Austauschzeit in der gering beladenen Probe G nachdem die LZ- und BZ-Signale durch Kreuzpolarisation selektiert wurden. Die gezeigten Fehler entsprechen der doppelten Standardabweichung mehrerer Simulationen.

umso kleiner sind, je höher die Pyridinbeladung der Probe ist. Der mögliche Grund dafür ist, dass sich die Pyridinmoleküle in einer hoch beladenen Probe länger in einem schwach adsorbiertem, mobilen Zustand befinden und somit die T_1 -Zeit stärker reduziert wird, als in einer gering beladenen Probe. Die Auftragungen der Signalflächen gegen die Austauschzeiten wurden daraufhin bezüglich ihrer ^{15}N T_1 -Relaxation korrigiert, diese sind in Abbildung 6.5 und 6.6 dargestellt.

6.2.3 Austauschspektren mit T_1 korrigierten Signalflächen

Abbildung 6.5 zeigt die T_1 korrigierten Signalflächen der Austauschexperimente in der hoch beladenen Probe H. Es sei daran erinnert, dass zu Beginn eines Austauschexperiments nur die Signale der LZ und BZ im Spektrum präsent sind, da diese vorher durch das RSEcho-Experiment selektiert wurden. Die Signalflächen der LZ- und BZ-Signale sind zu Beginn groß und fallen in den ersten 100 ms um ca. 50 % ab. Gleichzeitig steigt die Signalfläche des WB-Signals und erreicht nahezu die gleiche Signalfläche wie das fallende LZ-Signal. Nach diesen ersten 100 ms befindet sich der Austausch zwischen den verschiedenen Pyridinspezies im Gleichgewicht und die Signale bilden Plateaus. Auf diesen Plateaus ändert sich die T_1 korrigierte Signalfläche der Pyridinsignale nicht mehr.

Bei langen Austauschzeiten wird ebenfalls wieder das Signal der PP detektiert. Dessen Signalfläche zeigt aber aufgrund seiner geringen Signalintensität einen großen Fehler und ist daher zur besseren Übersicht in den Abbildungen nicht dargestellt. Bei langen Austauschzeiten (über 100 ms) entspricht die Signalform der ^{15}N -Austauschspektren in Probe H, jener des ^{15}N -EASY-MAS-NMR-Spektrums. Um die relativen Signalflächen nach Ausbildung des Plateaus zu ermitteln, kann daher angenommen werden, dass die Signalfläche des PP-Signals jener im ^{15}N -EASY-MAS-NMR-Spektrum entspricht. Das Verhältnis zwischen den schwach adsorbierten Pyridinmolekülen WB und PP einerseits und jenen Molekülen, adsorbiert an saure Zentren LZ und BZ, andererseits, nach Einstellung des Gleichgewichts,

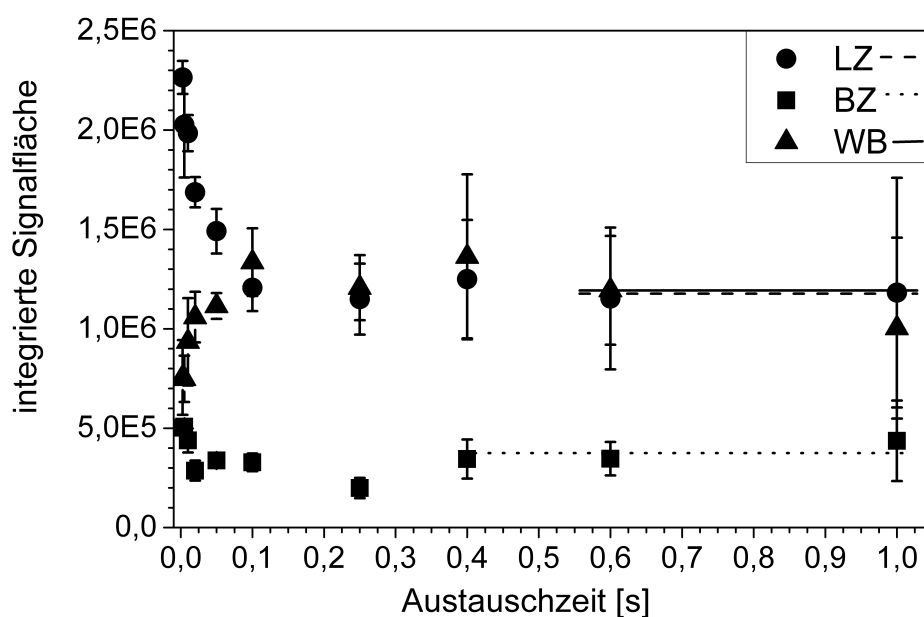


Abbildung 6.5: T_1 korrigierte Signalflächen der verschiedenen Pyridinsignale in den Austauschspektren der hoch beladenen Probe H. Die T_1 -Zeit dieser Probe beträgt 0,8 s. Auf die Darstellung des ebenfalls detektierten PP-Signals wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

kann somit berechnet werden. Das Verhältnis von schwach zu stark adsorbierten Pyridinmolekülen beträgt auf dem Austauschplateau $1:1,1 \pm 0,2$ (1:1 im ^{15}N -EASY-MAS-NMR-Spektrum) für die hoch beladene Probe H und $1:3,7 \pm 0,8$ (1:6,5 im ^{15}N -EASY-MAS-NMR-Spektrum) für die gering beladene Probe G. Das Verhältnis der Signalflächen nach dem Austausch entspricht somit in Probe H dem des ^{15}N -EASY-MAS-NMR-Spektrums, während in Probe G im Gleichgewicht mehr WB detektiert wird als im ^{15}N -EASY-MAS-NMR-Spektrum.

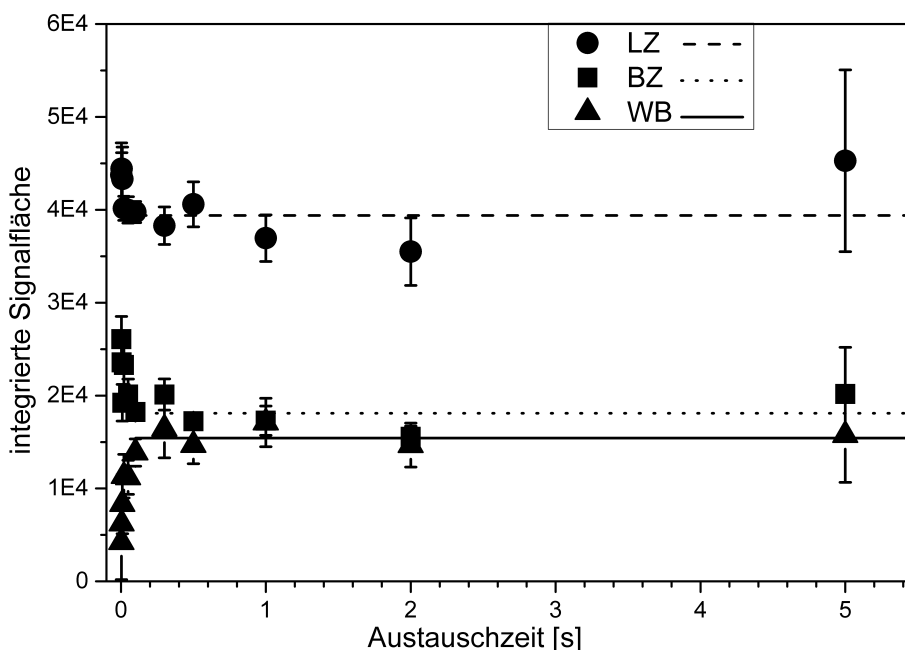


Abbildung 6.6: T_1 korrigierte Signalfächen der verschiedenen Pyridinsignale in den Austauschspektren der gering beladenen Probe G. Die T_1 -Zeit dieser Probe beträgt 5,7 s.

6.3 Diskussion der Signalplateaus

Im Folgenden soll das Auftreten der Signalplateaus in den Austauschexperimenten diskutiert werden. Das Auftreten dieser Plateaus ist verwunderlich. Eigentlich sollten, in Folge des Austausches, die polarisierten Pyridinmoleküle an sauren Zentren nach und nach durch nicht polarisierte Moleküle ersetzt werden. Dadurch sollten die Signalfächen der LZ- und BZ-Signale auf Null abfallen. Eine mögliche Erklärung für die Ausbildung der Plateaus ist, dass nur ein Teil der an saure Zentren gebundenen Pyridinmoleküle am Austauschprozess teilnimmt. Für die hoch beladene Probe H würde dies bedeuten, dass nur ca. die Hälfte, der an saure Zentren adsorbierten Pyridinmoleküle, diese Zentren verlässt und die andere Hälfte an den Zentren verbleibt. Dagegen spricht allerdings, dass alle Pyridinsignale (LZ, BZ, WB und PP) die gleiche T_1 -Zeit aufweisen. Dies lässt sich nur erklären, wenn alle Pyridinmoleküle am Austausch beteiligt sind. Andernfalls sollten zwei Arten von an sauren Zentren

adsorbierten Pyridinmolekülen detektiert werden. Eine Art mit kurzer T_1 -Zeit, die mit den beweglichen Pyridinmolekülen austauscht und eine Art mit langer T_1 -Zeit, die an den sauren Zentren verbleibt. Wenn aber alle Pyridinmoleküle an sauren Zentren im Laufe der Zeit diese Zentren verlassen und etwa über eine Wasserstoffbrücke adsorbiert werden, sollten die Signalflächen von Pyridin an Lewis- und Brønsted-Zentren bis auf Null abfallen, da diese Pyridinmoleküle durch nicht polarisierte schwach adsorbierte Pyridinmoleküle ersetzt werden. Dies ist jedoch nicht der Fall. Die Ausbildung der Plateaus in den Austauschexperimenten zeigt daher, dass ein ehemals an ein saures Zentrum koordiniertes Pyridinmolekül (selektiert zu Beginn des Austauschexperiments) mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit aus einem schwachen Adsorptionszustand (adsorbiert über eine Wasserstoffbrücke oder physisorbiert) wieder an ein saures Zentrum adsorbieren kann. Die Pyridinmoleküle wechseln also mehrfach zwischen den sauren Zentren und schwachen Adsorptionszuständen hin und her.

In Probe H entspricht die Signalform der Austauschspektren bei langer Austauschzeit der Signalform des ^{15}N -EASY-MAS-NMR-Spektrums. Gleichzeitig nehmen in dieser Probe die Signalflächen des LZ- und des BZ-Signals in den Austauschexperimenten um ca. die Hälfte ab. Dies ist auf das Hin- und Herwechseln von Pyridinmolekülen zwischen den sauren Zentren und schwachen Adsorptionszuständen zurückzuführen. Die Analyse des ^{15}N -EASY-MAS-NMR-Spektrums ergab, dass die Anzahl der Pyridinmoleküle, die an saure Zentren gebunden sind, gleich der Anzahl schwach adsorbierter Pyridinmoleküle ist. Daher kann angenommen werden, dass im beobachteten Austauschprozess ein Pyridin, wenn es ein saures Zentrum verlässt, gleichzeitig durch ein vorher schwach adsorbiertes Pyridin ersetzt wird.

Diese Annahme wird durch die Austauschexperimente an der gering beladenen Probe G unterstützt. In dieser zeigt sich, dass (i) alle ^{15}N -Signale die gleiche T_1 -Zeit aufweisen (5,7 s), (ii) dass, wie in der hoch beladenen Probe H, nach 100 ms ein Gleichgewicht zwischen den Signalflächen in den Austauschexperimenten erreicht wird und dass (iii) die Abnahme der

Signalflächen in den Austauschexperimenten bis zum Erreichen der Plateaus für das LZ-Signal 10-15 % und für das BZ-Signal 25 % beträgt. Der letzte Punkt ist entscheidend, da er zeigt, dass ein selektiertes Pyridin an einem sauren Zentrum (in dieser Probe erfolgte die Selektion der Pyridinmoleküle an sauren Zentren mittels CP) das Zentrum nur verlässt, wenn es durch ein anderes, wahrscheinlich schwach gebundenes Pyridinmolekül ersetzt wird. Wird angenommen, dass die Pyridinmoleküle ohne weiteres zwischen der Adsorption an ein saures Zentrum und der Adsorption über eine benachbarte Wasserstoffbrücke wechseln können, eine gewisse Zeit also an ein saures Zentrum und die restliche Zeit über eine Wasserstoffbrücke adsorbiert sind, sollten die Signalflächen der selektierten Pyridine in Probe G ebenfalls, wie in Probe H auf 50 % der ursprünglichen Signalflächen fallen. Die Signalplateaus in den Austauschexperimenten werden in Probe G aber früher erreicht, das LZ-Signal sinkt um 15 % und das BZ-Signal um 25 %. Der Grund dafür ist, dass in dieser Probe G nur wenige schwach gebundene Pyridinmoleküle vorhanden sind (14 % aller Moleküle, siehe Tabelle 6.1). Die Signalflächen von Pyridin an sauren Zentren können nicht weiter sinken, da nicht ausreichend Pyridinmoleküle für einen weiteren Austausch zur Verfügung stehen.

Trotz der geringen Anzahl schwach adsorbierter Pyridinmoleküle sind alle Pyridinmoleküle in der Probe am Austausch beteiligt, sodass alle Pyridinsignale die gleiche T_1 -Zeit besitzen. Der Ablauf des Austauschprozesses ist daher folgendermaßen denkbar: nachdem, beispielsweise ein an einem Lewis-Zentrum adsorbiertes, selektiertes Pyridin durch ein nicht selektiertes Pyridinmolekül (adsorbiert über eine Wasserstoffbrücke) ausgetauscht wurde, diffundiert das ehemals stark adsorbierte Pyridin über die Oberfläche. Trifft dieses Pyridinmolekül dabei auf ein saures Zentrum, kann an diesem sauren Zentrum wiederum ein Austausch stattfinden. Dies bedeutet gleichzeitig, dass Pyridinmoleküle, adsorbiert an saure Zentren, an diese Zentren gebunden bleiben. Ein Pyridinmolekül kann das saure Zentrum erst verlassen, wenn ein mobiles, schwach adsorbiertes Pyridin in die Nähe kommt und mit dem stark adsorbierten Pyridin austauscht. Trotz dieser Einschränkung werden alle

Pyridinmoleküle an sauren Zentren durch den Diffusionsprozess erreicht und nehmen am Austauschprozess teil.

In der gering beladenen Probe G wird außerdem beobachtet, dass die Signalfläche des BZ-Signals stärker bis zum Erreichen des Plateaus abnimmt, als die Signalfläche des LZ-Signals. Zudem zeigt sich, dass der relative Anteil der schwach adsorbierten Pyridinmoleküle, an der gesamten Signalfläche des Spektrums, nach Erreichen des Gleichgewichts, in den Austauschspektren größer ist, als im ^{15}N -EASY-MAS-NMR-Spektrum. Der Grund für diese Beobachtungen liegt darin, dass die Signale der LZ und BZ in den Austauschexperimenten dieser Probe mittels CP selektiert wurden. Pyridinmoleküle werden an Brønsted-Zentren protoniert. Durch die Protonierung des Stickstoffes ist die Polarisationsübertragung vom ^1H - auf den ^{15}N -Kern mittels CP für diese Moleküle sehr viel effektiver, als für Pyridinmoleküle an Lewis-Zentren. Wie in Tabelle 6.1 gezeigt, beträgt das Verhältnis der LZ und BZ in Probe G im ^{15}N -EASY-MAS-NMR-Spektrum 4,5:1. Im CP-Spektrum beträgt das Verhältnis der LZ und BZ dagegen 2,2:1! Da jedes Pyridinmolekül am Austauschprozess teilnimmt, können stark an BZ polarisierte Pyridinmoleküle durch schwach polarisierte, ehemals an Lewis-Zentren gebundene Pyridinmoleküle ersetzt werden. Daher sinkt die Signalfläche bis zum Erreichen des Plateaus stärker für das BZ- und weniger für das LZ-Signal. Die verstärkte Polarisation an BZ sorgt ebenfalls für die erhöhte Signalfläche der WB in den Austauschspektren.

6.4 Zusammenfassung

^{15}N -MAS-NMR von Pyridin adsorbiert an der Oberfläche eines hydroxylierten Magnesiumfluorids wurde genutzt, um die Beweglichkeit von Pyridin auf dieser schwach sauren Oberfläche zu untersuchen. Zwei Proben mit unterschiedlich hoher Pyridinbeladung wurden dafür untersucht. In beiden Proben waren alle für Pyridin zugänglichen sauren Zentren belegt. Zusätzlich wiesen die Proben unterschiedlich große Mengen an schwach adsorbierten, mobilen Pyridinmolekülen auf.

Aufgrund der mobilen Pyridinmoleküle kommt es zum Austausch zwischen Pyridinemolekülen in unterschiedlichen Adsorptionszuständen. Dieser Austausch läuft in beiden Proben mit derselben Geschwindigkeit auf einer Zeitskala von 50-100 ms ab und ist somit langsam gegenüber der NMR-Zeitskala (Dauer der Datenaufnahme 15 ms).

Die durchgeführten Austauschexperimente zeigten außerdem, dass Pyridin nur von einem sauren Zentrum desorbieren kann, wenn es von einem anderen, vorher schwach adsorbiertem Pyridinmolekül verdrängt wird. Dennoch läuft der Austausch nicht einmalig ab. Die Pyridinmoleküle können mehrfach zwischen der Adsorption an ein saures Zentrum und einem schwachen Adsorptionszustand hin- und herspringen. Ein schwach adsorbiertes, ehemals an ein saures Zentrum gebundenes Pyridinmolekül kann also mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit wieder an ein saures Zentrum gebunden werden.

Zudem werden in den beiden Proben für alle Pyridinsignale die gleichen T_1 -Zeiten beobachtet. Diese T_1 -Zeiten liegen in der hoch mit Pyridin beladenen Probe bei 0,8 s und in der gering mit Pyridin beladenen Probe bei 5,7 s. Diese Beobachtung zeigt, dass die T_1 -Zeiten der Pyridinsignale von der Beladung mit Pyridin abhängen.

Für quantitative Untersuchungen stellt der gefundene Austauschprozess kein Hindernis dar. Der Austausch zwischen verschiedenen Adsorptionszuständen ist langsam, sodass keine gemittelten Signale verschiedener Adsorptionszustände auftreten. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass es bei hoher Beladung mit Pyridin zu leichten Verschiebungen der Signale kommen kann.

7 Hydroxylierte Magnesiumfluoride

Aufgrund ihrer Lewis- und Brønsted-sauren Eigenschaften können die hydroxylierten Magnesiumfluoride auch als Katalysatoren verwendet werden. So wurden diese Verbindungen bereits erfolgreich für die Dehydratisierung von Xylose zu Furfural ^[82, 83] oder für die Synthese von Tocopherol ^[6] eingesetzt. Die hydroxylierten Magnesiumfluoride dienen in dieser Arbeit somit als Modellsystem für die Quantifizierung schwach saurer Lewis- und Brønsted-Zentren. Dazu wurde über den fluorolytischen Sol-Gel-Prozess ^[76] eine Serie dieser Verbindungen hergestellt. Bei der Fluorierung wurden jeweils zwei Äquivalente Fluorwasserstoff je Magnesium eingesetzt. Unterschiedliche Proben konnten erhalten werden, indem Flusssäure unterschiedlicher Konzentration für die Fluorierung verwendet wurde. Entsprechend wurden die hergestellten Katalysatoren als MgFX bezeichnet, wobei das X für den prozentualen Masseanteil des Fluorwasserstoffs in der verwendeten Flusssäure steht.

Es handelt sich bei diesen Verbindungen um nanokristalline Magnesiumfluoride auf deren Oberfläche Hydroxylgruppen vorhanden sind. Die Oberfläche eines hydroxylierten Magnesiumfluorids ist schematisch in Abbildung 7.1 dargestellt. Eine umfassende stoffliche Charakterisierung der über den fluorolytischen Sol-Gel-Prozess hergestellten hydroxylierten Magnesiumfluoride wurde von Wuttke *et al.* ^[6, 84] durchgeführt.

Zur Quantifizierung der sauren Zentren der hydroxylierten Magnesiumfluoride wurden neben der ¹⁵N-MAS-NMR-Spektroskopie ebenfalls die FTIR-Spektroskopie, die SVK und die TPD eingesetzt. Als Sondenmolekül wurde in der SVK, der MAS-NMR- und FTIR-Spektroskopie

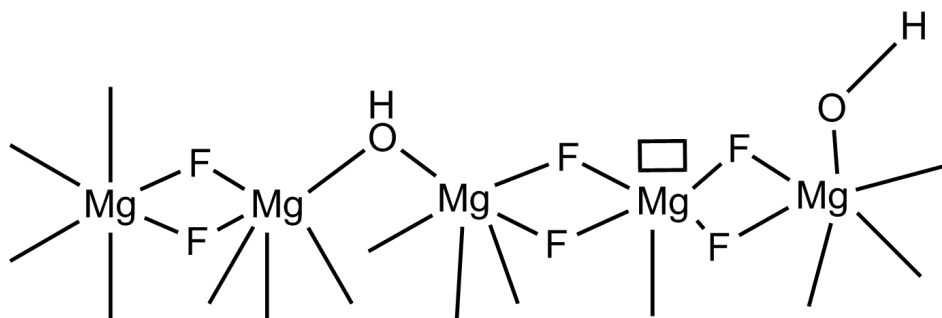


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung der Oberfläche eines hydroxylierten Magnesiumfluorids. Das Symbol □ bezeichnet ein Lewis-Zentrum.

Pyridin eingesetzt, während in der TPD Ammoniak als Sondenmolekül verwendet wurde.

Besonders auf die Quantifizierung der sauren Zentren mittels NMR- und FTIR-Spektroskopie soll in den folgenden Kapiteln eingegangen werden.

7.1 Temperatur-programmierte Desorption von Ammoniak

Da die Temperatur-programmierte Desorption von Ammoniak (NH_3 -TPD) eine der am häufigsten verwendeten Methoden zur Quantifizierung saurer Zentren ist, ^[25–27] wurde sie auch zur Quantifizierung in den hydroxylierten Magnesiumfluoriden eingesetzt. Allerdings beginnen die untersuchten hydroxylierten Magnesiumfluoride bereits ab einer Temperatur von ca. 200°C zu kristallisieren und Hydroxylgruppen zu verlieren. ^[6] Um diese Effekte bei den NH_3 -TPD-Messungen so gering wie möglich zu halten, wurden die TPD-Messungen nur bis zu einer Temperatur von 300°C durchgeführt. Abbildung 7.2 zeigt die IR-Spektren der Desorption von Ammoniak von den vier hydroxylierten Magnesiumfluoriden. Ammoniak wird im Temperaturbereich von 150°C bis 300°C desorbiert. Aus der Form der Desorptionskurven kann geschlussfolgert werden, dass mindestens zwei verschiedene Arten von sauren Zentren in allen Proben existieren. Durch Einleiten der desorbierenden Ammoniakmoleküle in eine schwefelsaure Lösung und nachfolgende Rücktitration konnte die Anzahl der sauren

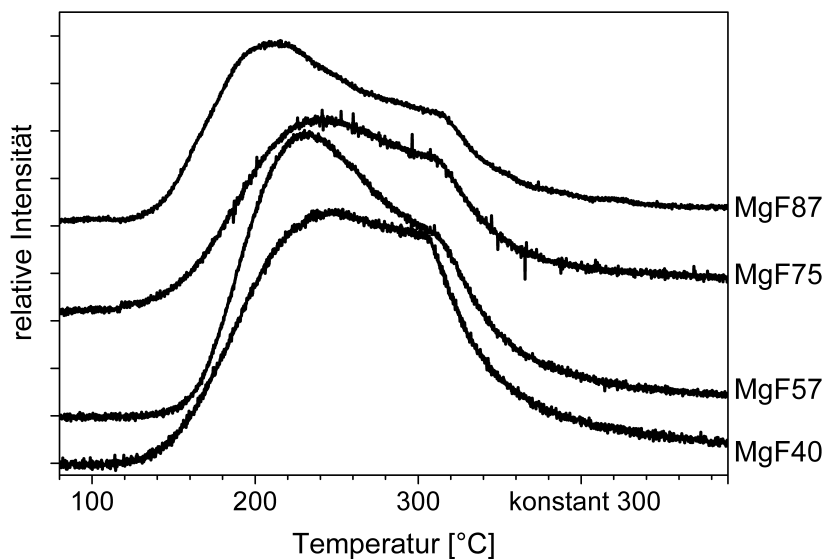


Abbildung 7.2: TPD-IR-Desorptionsspektren von Ammoniak von den vier hydroxylierten Magnesiumfluoriden nachdem Ammoniak an deren Oberfläche adsorbiert wurde.

Zentren detektiert werden, diese Werte sind in Tabelle 7.1 aufgeführt. Die Konzentration an sauren Zentren ist in allen Proben in etwa gleich groß und beträgt ca. $180 \mu\text{mol/g}$. Nur in der Probe MgF87 ist die Konzentration an sauren Zentren mit $137 \mu\text{mol/g}$ etwas geringer.

Die Ergebnisse der TPD-Messungen können nur als grober Richtwert für die Konzentrationen an sauren Zentren verwendet werden. Abbildung 7.3 zeigt die Pulverdiffraktogramme der Probe MgF87 vor und nach der TPD-Messung. Wie klar zu erkennen ist, sind die Reflexe des Magnesiumfluorides in der Probe nach der TPD-Messung schmaler, als in der Probe vor der TPD-Messung. Diese Verschmälerung der Reflexe zeigt, dass es durch die thermische Behandlung bei der TPD-Messung zum Wachstum der Magnesiumfluorid-Kristalle und somit zu Veränderungen in den Proben kommt.

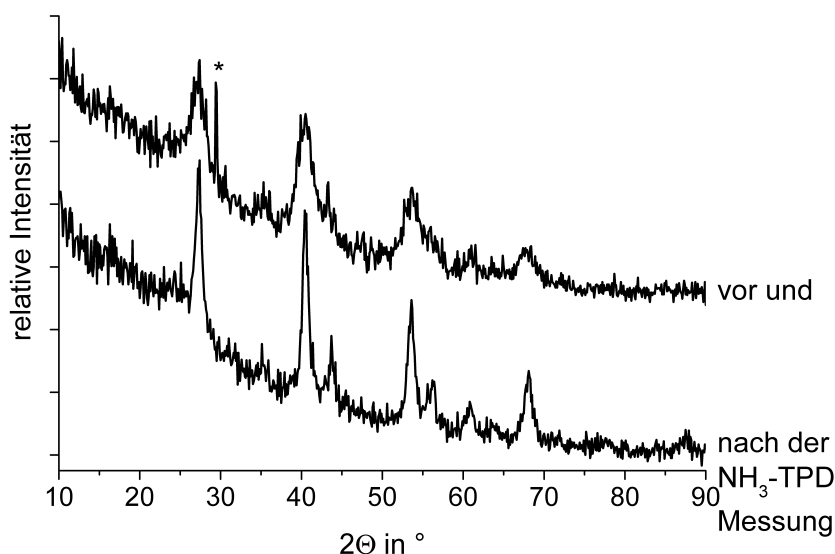


Abbildung 7.3: Pulverdiffraktogramme des hydroxylierten Magnesiumfluorids MgF87 vor und nach der TPD-Messung. *Der scharfe Reflex ist auf den Probenhalter zurückzuführen.

7.2 ^{15}N -MAS-NMR-Spektroskopie

Die NH_3 -TPD-Messungen lieferten bereits Hinweise darauf, dass in den hydroxylierten Magnesiumfluoriden verschieden saure Zentren existieren. Mittels ^{15}N -MAS-NMR können unterschiedlich saure Zentren unterschieden werden. Um die Reproduzierbarkeit der Quantifizierung mittels ^{15}N -MAS-NMR zu überprüfen, wurden bis zu vier Proben eines hydroxylierten Magnesiumfluorids mit ^{15}N -Pyridin beladen und die sauren Zentren quantifiziert. Abbildung 7.4 zeigt die ^{15}N -EASY-MAS-NMR-Spektren der vier hydroxylierten Magnesiumfluoride nachdem Pyridin an deren Oberfläche adsorbiert wurde. Die Spektren zeigen vier ^{15}N -MAS-NMR-Signale. Das schmale Signal bei -341 ppm kann Ammoniumchlorid zugeordnet werden, welches als interner Standard für die Quantifizierung der sauren Zentren den Proben zugesetzt wurde.

Für eine optimale Quantifizierung sollte die Signalfäche des Ammoniumchlorids in der gleichen Größenordnung liegen, wie die Signalfächen der Pyridinsignale. Daher wurden in den Messungen

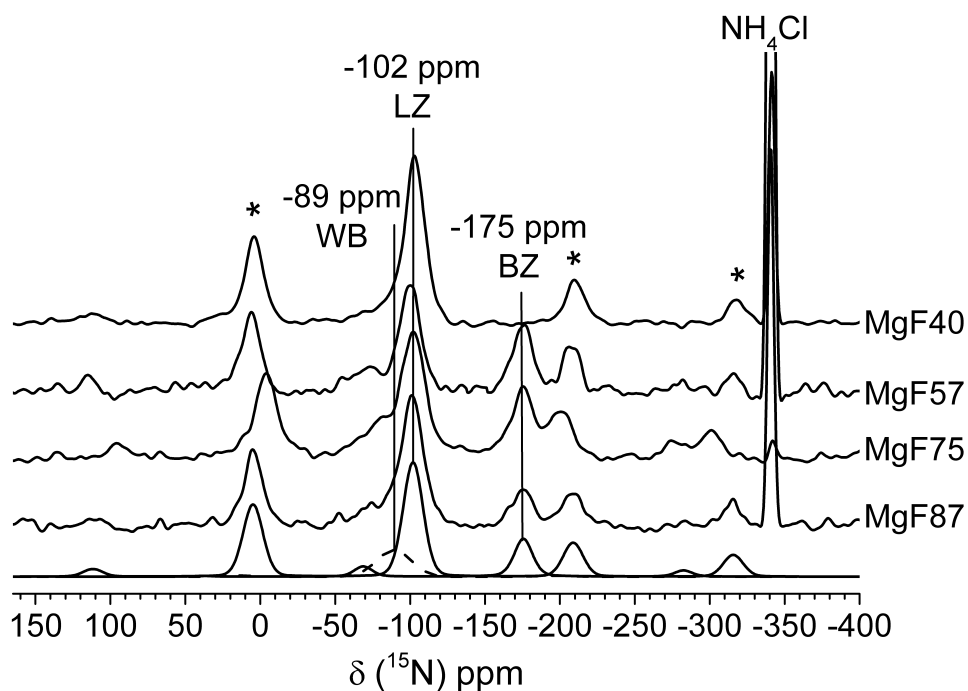


Abbildung 7.4: ^{15}N -EASY-MAS-NMR-Spektren der vier hydroxylierten Magnesiumfluoride nachdem Pyridin an deren Oberfläche adsorbiert wurde. Sowie (unten) die Simulation des Spektrums der Probe MgF87 (gestrichelte Linie: Pyridin adsorbiert über Wasserstoffbrücken (WB); durchgezogene Linie: Pyridin koordiniert an Lewis-Zentren (LZ) oder protoniert an Brønsted-Zentren (BZ)). Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist das Ammoniumchlorid-Signal in einigen Spektren nicht vollständig gezeigt. *

Rotationsseitenbanden der Lewis-Zentren

Ammoniumchloride mit unterschiedlichen Anreicherungsgraden an ^{15}N (zwischen 0,37 und 10 %) verwendet (siehe Abschnitt 3.5).

Die drei weiteren Signale in den ^{15}N -EASY-MAS-NMR-Spektren stammen von Pyridin in verschiedenen Adsorptionszuständen an den Oberflächen der Katalysatoren (Vgl. Kapitel 6.1). Alle Proben zeigen ein schmales Signal um -102 ppm mit vielen Rotationsseitenbanden von Pyridin koordiniert an Lewis-Zentren. Dieses Signal wird von einem breiten Signal bei -89 ppm überlagert. Das Signal bei -89 ppm ist auf Pyridinmoleküle, die über Wasserstoffbrücken an die Oberflächen adsorbiert sind, zurückzuführen. Protoniertes Pyridin an Brønsted-Zentren bei -175 ppm wird nur in den Proben von drei der Katalysatoren beobachtet und tritt in den Spektren des MgF40 nicht auf.

Um die Anzahl der sauren Zentren zu berechnen, müssen, wie in Kapitel 2.4 beschrieben, die T_1 -Zeiten der einzelnen Signale bestimmt werden. Dabei muss beachtet werden, dass die Lewis- und Brønsted-Zentren der hydroxylierten Magnesiumfluoride nur schwach sauer sind. Aufgrund der geringen Säurestärke der Zentren können die Pyridinmoleküle zwischen den verschiedenen Adsorptionszuständen austauschen. Durch diesen Austausch besitzen alle Pyridinsignale einer Probe die gleiche gemittelte T_1 -Zeit. Diese T_1 -Zeit kann für jede Probe über die Torchia-Methode (siehe Abschnitt 6.2.2) bestimmt werden. Dazu wird die Entwicklung der Signalflächen der einzelnen Adsorptionszustände bei verschiedenen Wartezeiten detektiert. Aus der Summe der Signalflächen der verschiedenen Pyridinsignale bei unterschiedlichen Wartezeiten kann dann die gemittelte T_1 -Zeit aller Signale errechnet werden.

Abbildung 7.5 zeigt beispielhaft die Entwicklung der Signalflächen in verschiedenen Proben. Die gemittelte T_1 -Zeit der Pyridinsignale ist abhängig vom Grad der Beladung der Probe mit Pyridin und liegt in den untersuchten Proben zwischen 0,8 s und 8 s. Die T_1 -Zeit des Ammoniumchlorids lag in allen Proben unabhängig von der Beladung mit Pyridin um 6 s.

Mit Kenntnis der gemittelten T_1 -Zeit kann die Konzentration an sauren Zentren in einer Probe berechnet werden. Dafür werden die Signalflächen

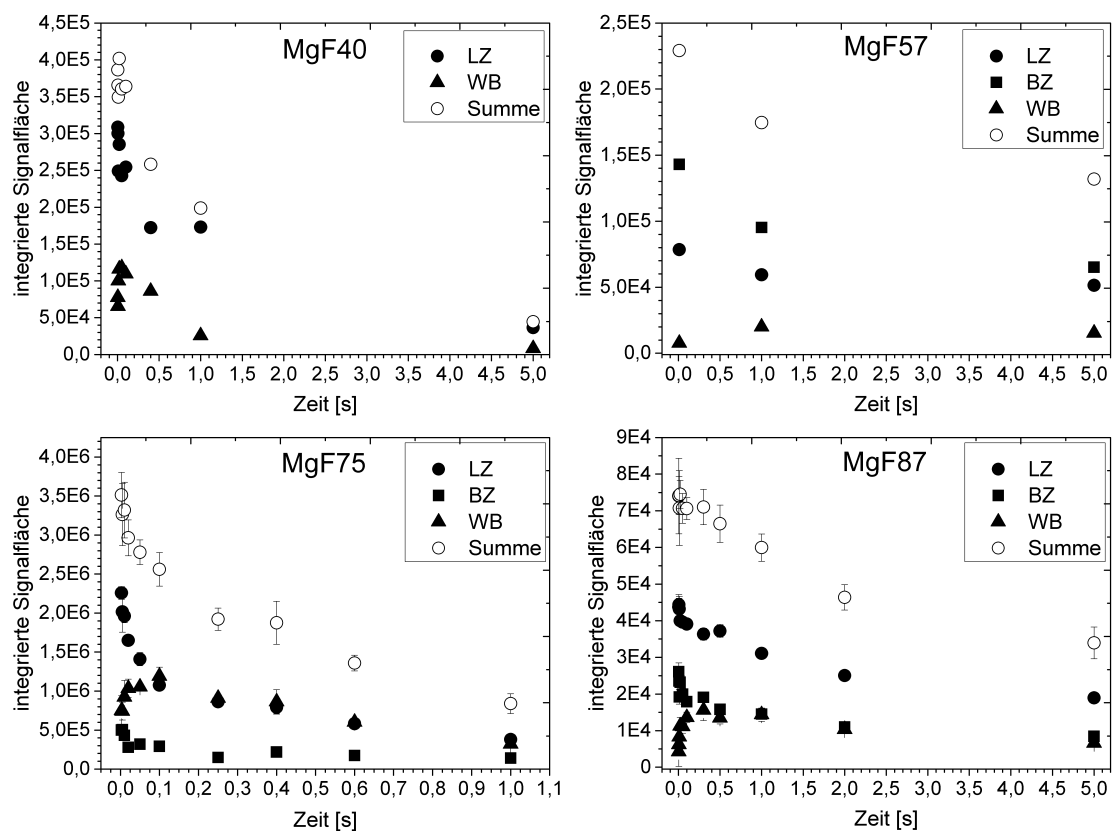


Abbildung 7.5: Entwicklung der Signalflächen der verschiedenen Pyridinspezies (LZ: Lewis-Zentren, BZ: Brønsted-Zentren, WB: gebunden über Wasserstoffbrücken) und die Summe aller Signalflächen in Abhängigkeit von der Austauschzeit in den vier hydroxylierten Magnesiumfluoriden.

der verschiedenen Signale entsprechend ihrer T_1 -Zeit und der verwendeten Pulswiederholzeit in den ^{15}N -EASY-MAS-NMR-Spektren korrigiert. Die korrigierten Signalflächen der Pyridinsignale werden dann mit der korrigierten Signalfläche des zugesetzten Ammoniumchlorids verglichen und die Konzentration der einzelnen Pyridinspezies in der Probe berechnet (siehe Abschnitt 2.4). Die Anzahl jener Pyridinmoleküle, die über Wasserstoffbrücken an der Oberfläche adsorbiert sind, wurde nicht berechnet, da sich deren Konzentration je nach Probenpräparation unterscheidet. Die Reproduzierbarkeit und somit der Fehler der Quantifizierung liegt in der Größenordnung von maximal 30 %. Ursache dieser Fehler sind Unsicherheiten bei der Phasen- und Basislinienkorrektur der NMR-Spektren sowie Fehler bei der Bestimmung der Signalintensitäten bei sich überlagernden Signalen.

In Tabelle 7.1 sind die Konzentrationen an sauren Lewis- und Brønsted-Zentren aufgeführt. Die Konzentration an Lewis-Zentren nimmt von MgF40 zum MgF87 leicht ab und liegt im Mittel bei 280 $\mu\text{mol/g}$. Die Anzahl der Brønsted-Zentren nimmt innerhalb der Probenserie von MgF57 zum MgF87 ab, wobei MgF40 keine Brønsted-Zentren aufweist. Der Grund für diesen Trend bei den Brønsted-Zentren ist vermutlich die Konzentration der in der Synthese verwendeten Flusssäure. Mit steigender Konzentration der verwendeten Flusssäure werden vermutlich weniger Hydroxylgruppen in die Oberfläche der Magnesiumfluorid-Nanopartikel eingebaut. Da die Hydroxylgruppen hauptsächlich in die Oberfläche der Partikel eingebaut werden, ist deren Konzentration aber in allen Proben gering. So liefert die Elementaranalyse für alle vier Proben ein Magnesium- zu Fluor-Verhältnis von ca. 1:2. ^[6]

Wird angenommen, dass die Konzentration an Hydroxylgruppen vom MgF40 zum MgF87 hin abnimmt, erklärt dies, warum die Anzahl der Brønsted-Zentren vom MgF57 zum MgF87 hin sinkt. Allerdings besitzt MgF40 demnach die meisten Hydroxylgruppen und damit potenzielle Brønsted-Zentren auf der Oberfläche. Der Grund dafür, dass MgF40 trotz der vielen Hydroxylgruppen nicht in der Lage ist Pyridin zu protonieren, ist eben jene hohe Konzentration an Hydroxylgruppen. Reines Magnesiumhydroxid

Tabelle 7.1: Konzentrationen an sauren Zentren in den hydroxylierten Magnesiumfluoriden, die mittels NH_3 -TPD sowie ^{15}N -MAS-NMR und SVK mit Pyridin als Sondenmolekül ermittelt wurden. Die Fehler entsprechen der Standardabweichung mehrerer Messungen (^{15}N -MAS-NMR) oder wurden über die Fehlerfortpflanzung berechnet (SVK).

Probe	TPD mit Ammoniak [$\mu\text{mol/g}$]	^{15}N -MAS-NMR		SVK mit Pyridin [$\mu\text{mol/g}$]
		LZ [$\mu\text{mol/g}$]	BZ [$\mu\text{mol/g}$]	
MgF45	183	303 ± 46	—	29 ± 9
MgF57	184	302 ± 32	136 ± 14	211 ± 100
MgF75	187	262 ± 52	67 ± 22	164 ± 33
MgF87	137	252 ± 29	52 ± 10	53 ± 49

besitzt nicht saure sondern basische Eigenschaften. Daher ist es wahrscheinlich, dass mit steigender Konzentration an Hydroxylgruppen auf der Partikeloberfläche die Säurestärke der Hydroxylgruppen abnimmt. Werden also zu viele Hydroxylgruppen anstelle von Fluor in die Oberfläche eingebaut, verlieren die Hydroxylgruppen der hydroxylierten Magnesiumfluoride ihre brønstedsauren Eigenschaften und können Pyridin nicht mehr protonieren.

Dass eine große Anzahl an Hydroxylgruppen im MgF40 eingebaut wird, kann mittels FTIR-Spektroskopie gezeigt werden. Das FTIR-Spektrum des MgF40 ähnelt dem Spektrum eines Magnesiumoxids und zeigt zwei breite sich überlagernde Banden um 1540 und 1465 cm^{-1} . Die FTIR-Spektren der anderen hydroxylierten Magnesiumfluoride ähneln dagegen dem FTIR-Spektrum von Magnesiumfluorid, zwei breite Banden um 1655 und 1465 cm^{-1} [85] (siehe Abbildung 11.2 im Anhang).

7.3 Schrittweise Vergiftung des Katalysators

Die hydroxylierten Magnesiumfluoride sind aktive Katalysatoren für die Dehydratisierung von Xylose zu Furfural (Abbildung 7.6). Diese Reaktion

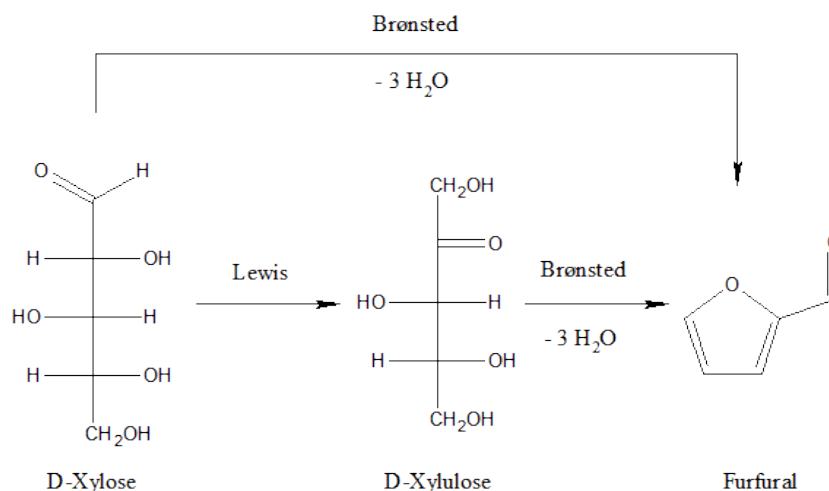


Abbildung 7.6: Reaktionsschemata der Dehydratisierung von Xylose zu Furfural.

wurde als Testreaktion bei der schrittweisen Vergiftung der Katalysatoren (SVK) mit Pyridin verwendet.

Abbildung 7.7 zeigt die ermittelten Umsätze an Xylose und Selektivitäten zu Furfural in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge an Pyridin. In den sinkenden Selektivitäten zu Furfural zeigt sich klar, dass Pyridin an die sauren Zentren der Katalysatoren adsorbiert wird. Solange die Konzentration an Pyridin in der Reaktionsmischung gering gegenüber der Konzentration an sauren Zentren ist, nimmt die Selektivität mit steigender Pyridinkonzentration ab. Ist die Pyridinkonzentration hoch genug, um alle Zentren zu vergiften, nimmt die Selektivität nur noch geringfügig ab.

In drei der Katalysatoren MgF57, MgF75 und MgF87 ist die Vergiftung mit Pyridin sehr effektiv, die Selektivität zu Furfural fällt von ca. 80 % auf rund 30 % wenn Pyridin der Reaktion zugesetzt wird. Im Gegensatz dazu zeigt die Vergiftung bei MgF40 nur eine geringe Effektivität. Dieser Katalysator weist bereits, ohne dass die Zentren vergiftet wurden, eine geringe Selektivität zu Furfural von 45 % auf. Durch die Zugabe von Pyridin sinkt diese um nur 15 % auf ebenfalls 30 %. Bei hohen Pyridinkonzentrationen sinkt in allen Proben die Selektivität zu Furfural geringfügig unter 30 %.

Für die Quantifizierung der sauren Zentren mittels SVK werden, wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, der erste starke Abfall in der Selektivität zu

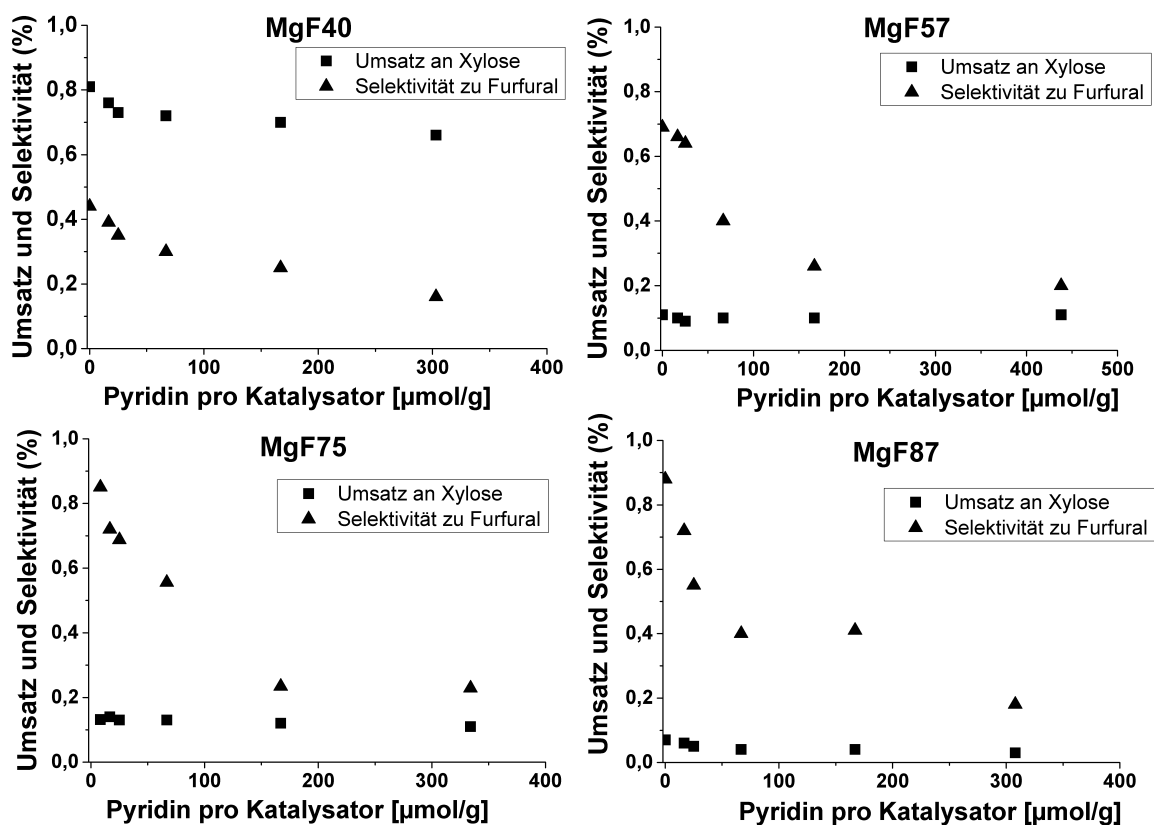


Abbildung 7.7: Katalytische Aktivität (Viereck: Umsatz an Xylose, Dreieck: Selektivität zu Furfural) der hydroxylierten Magnesiumfluoride in Abhängigkeit von der Konzentration an Pyridin in der Reaktionsmischung.

Furfural und der schwache Abfall bei hohen Pyridinkonzentrationen linear angepasst. Am sich ergebenden Schnittpunkt dieser beiden Geraden sind alle sauren Zentren des Katalysators durch Pyridin blockiert. Die ermittelten Konzentrationen an sauren Zentren sind in Tabelle 7.1 aufgeführt. Die angegebenen Fehler wurden durch Fehlerfortpflanzung aus den Fehlern der linearen Regression berechnet.

Der Vergleich mit den ermittelten Konzentrationen saurer Zentren mittels ^{15}N -MAS-NMR-Spektroskopie legt nahe, dass in der Reaktion von Xylose nur die Brønsted-Zentren durch Pyridin vergiftet werden. Beide Methoden zeigen den gleichen Trend innerhalb der Probenserie: wenige bzw. keine Zentren bei MgF40 und abnehmende Konzentrationen an Zentren vom MgF57 zum MgF87. Die Abnahme in der Selektivität der Reaktion in den SVK-Messungen endet also, sobald der Reaktionsmischung ausreichend Pyridin zugesetzt wurde, um alle Brønsted-Zentren zu blockieren. Dies erklärt auch, warum die Vergiftung nur einen geringen Effekt auf die Selektivität des MgF40 hat. In dieser Probe konnten mittels ^{15}N -MAS-NMR-Spektroskopie keine Brønsted-Zentren detektiert werden.

Der Grund dafür, dass nur Brønsted-Zentren in der Testreaktion vergiftet werden, ist die Verwendung von Wasser als Lösungsmittel für die Reaktion. Wasser ist eine Base, die mit sauren Zentren interagieren und an Lewis-Zentren adsorbieren kann. Dadurch sind die Lewis-Zentren in der Reaktion schlechter zugänglich und Pyridin interagiert hauptsächlich mit den Brønsted-Zentren.

Die Reaktion von Xylose zu Furfural ist komplex und die ermittelten Konzentrationen an Brønsted-Zentren mittels SVK besitzen einen großen Fehler. Dennoch sind die mittels SVK ermittelten Konzentrationen in allen Proben signifikant größer, als die Konzentrationen an Brønsted-Zentren, die mittels ^{15}N -MAS-NMR-Spektroskopie ermittelt wurden. Grund dafür sind wiederum die an den Lewis-Zentren adsorbierten Wassermoleküle. Wassermoleküle werden an Lewis-Zentren polarisiert und können daher als Brønsted-Zentren wirken.

7.4 Quantitative FTIR-Spektroskopie

Die quantitative FTIR-Spektroskopie ist eine alternative Methode, um Lewis- und Brønsted-Zentren zu unterscheiden und zu quantifizieren. Dazu wird Pyridin, wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, schrittweise an die Oberfläche des Katalysators adsorbiert und die molaren Extinktionskoeffizienten bestimmt. In der Literatur wird diskutiert, ^[14, 86] dass die molaren Extinktionskoeffizienten abhängig von den experimentellen Bedingungen sind. Daher wurden die Extinktionskoeffizienten der hydroxylierten Magnesiumfluoride nach unterschiedlicher Probenvorbereitung (gemörstert und ungemörstert) sowie bei unterschiedlichen Adsorptionstemperaturen (25 °C und 150 °C) bestimmt und die sauren Zentren der Katalysatoren quantifiziert.

Außerdem ließen sich nicht gemörsterte Proben einfacher in selbsttragende Tabletten pressen. Daher wurde besonders der Unterschied zwischen gemörsterten und ungemörsterten Proben untersucht. Um auch in der FTIR-Spektroskopie die Reproduzierbarkeit und damit den Fehler bei quantitativen Messungen einschätzen zu können, wurden jeweils bis zu drei selbsttragende Tabletten eines Katalysators hergestellt und untersucht.

7.4.1 Ungemörsterte Proben

Die ersten Proben wurden ohne weitere Vorbehandlung in selbsttragende Tabletten gepresst. Wie anfangs erwähnt, kann mittels Röntgendiffraktometrie gezeigt werden, dass die hydroxylierten Magnesiumfluoride nanokristallin sind (siehe Abbildung 7.3). Allerdings bilden diese Nanokristallite in der Synthese und beim Entfernen des Lösungsmittels von den Proben größere Agglomerate. ^[87]

Die Abbildungen 7.8 bis 7.11 zeigen die Adsorptionsspektren von Pyridin an die vier ungemörsterten hydroxylierten Magnesiumfluoride. Alle Spektren zeigen die typischen Signale für Pyridin koordiniert an Lewis-Zentren um 1606, 1578, 1492 und 1445 cm⁻¹. Überraschenderweise werden nur in den Proben des Katalysators MgF57 Signale von protonierten Pyridinmolekülen

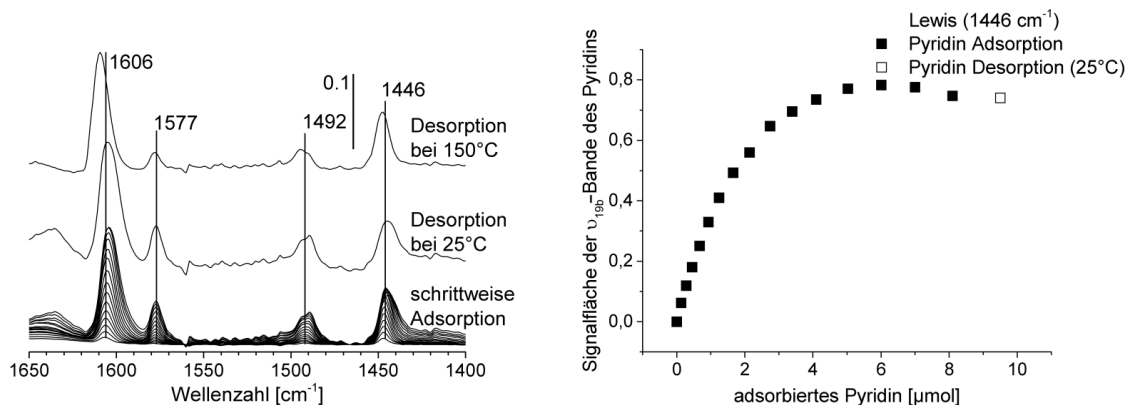


Abbildung 7.8: FTIR-Spektren der schrittweisen Adsorption von Pyridin an ungemörsertes MgF40 bei 25 °C, sowie nach der Desorption schwach adsorbierter Pyridinmoleküle bei 25 °C und 150 °C (links). Auftragung der Signalfächen der ν_{19b} -Bande gegen die Menge adsorbierter Pyridinmoleküle (rechts).

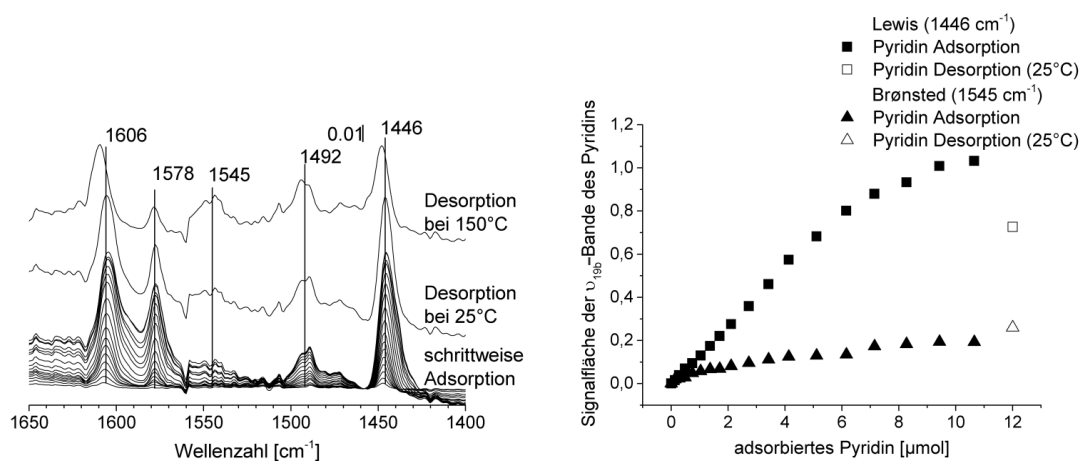


Abbildung 7.9: FTIR-Spektren der schrittweisen Adsorption von Pyridin an ungemörsertes MgF57 bei 25 °C, sowie nach der Desorption schwach adsorbierter Pyridinmoleküle bei 25 °C und 150 °C (links). Auftragung der Signalfächen der ν_{19b} -Bande gegen die Menge adsorbierter Pyridinmoleküle (rechts).

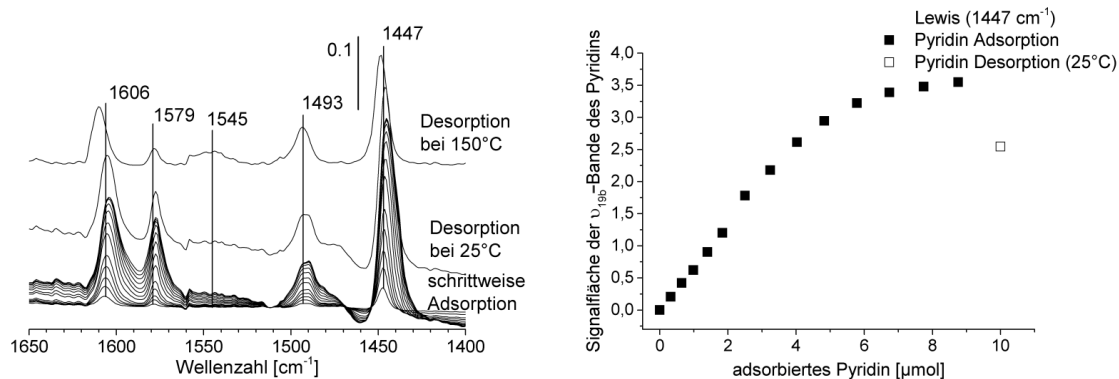


Abbildung 7.10: FTIR-Spektren der schrittweisen Adsorption von Pyridin an ungemörsertes MgF75 bei 25 °C, sowie nach der Desorption schwach adsorbierter Pyridinmoleküle bei 25 °C und 150 °C (links). Auftragung der Signalfächen der ν_{19b} -Bande gegen die Menge adsorbierter Pyridinmoleküle (rechts).

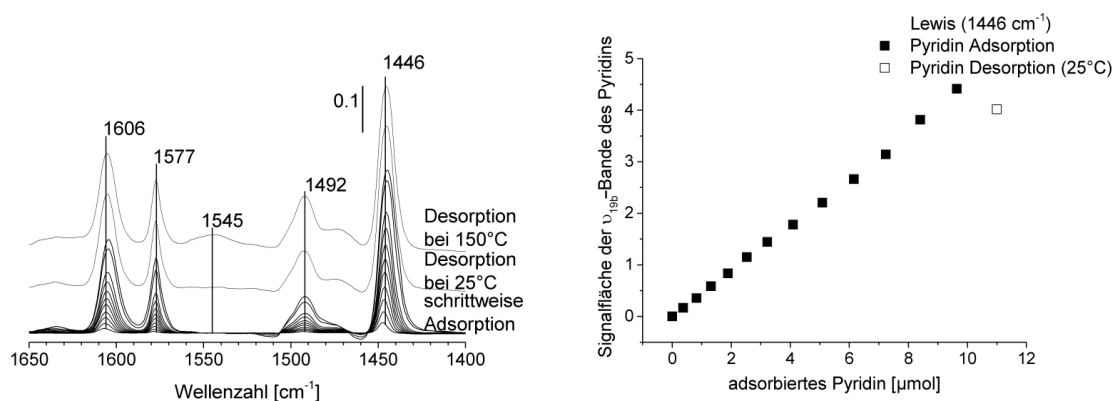


Abbildung 7.11: FTIR-Spektren der schrittweisen Adsorption von Pyridin an ungemörsertes MgF87 bei 25 °C, sowie nach der Desorption schwach adsorbierter Pyridinmoleküle bei 25 °C und 150 °C (links). Auftragung der Signalfächen der ν_{19b} -Bande gegen die Menge adsorbierter Pyridinmoleküle (rechts).

an Brønsted-Zentren um 1645 (sehr schwach oder nicht nachweisbar), 1578, 1545 und 1493 cm^{-1} detektiert. Mittels ^{15}N -MAS-NMR-Spektroskopie und SVK konnten ebenfalls in den Katalysatoren MgF75 und MgF87 Brønsted-Zentren nachgewiesen werden. In diesen beiden Katalysatoren werden Signale für protonierte Pyridinmoleküle nur nach der Desorption von Pyridin bei 150 °C detektiert. Dies deutet daraufhin, dass die Brønsted-Zentren nur schwer für das gasförmig an die Proben adsorbierte Pyridin zu erreichen sind. Grund dafür kann die Porenstruktur der Proben sein.

Die Abbildungen 7.8 bis 7.11 zeigen außerdem die Auftragungen der integrierten Signallfläche der Signale um 1545 und 1446 cm^{-1} gegen die Menge an Pyridin, die den Proben zugesetzt wurde. Diese Auftragungen zeigen für die Signallfläche der Lewis-Zentren in allen Proben jenes für quantitative FTIR-Messungen erwartete Verhalten: zu Beginn der Pyridinadsorption ein linearer Anstieg der Signallfläche mit der Menge an adsorbiertem Pyridin und ein Abflachen dieser Kurve sobald alle zugänglichen sauren Zentren mit Pyridin gesättigt sind. Die Brønsted-Zentren in den Proben von MgF57 werden während der schrittweisen Adsorption von Pyridin nicht vollständig gesättigt. Dies ist, neben dem Ausbleiben von Signalen für Brønsted-Zentren in den Proben von MgF75 und MgF87, ein weiterer Hinweis darauf, dass die Brønsted-Zentren in den hydroxylierten Magnesiumfluoriden für Pyridin schwer zugänglich sind.

Molare Extinktionskoeffizienten können aus dem linearen Anstieg der Signallflächen gegen die adsorbierte Pyridinmenge, wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, berechnet werden. Mittels der Extinktionskoeffizienten kann dann die Konzentration an sauren Zentren berechnet werden.

In Tabelle 7.2 sind die in den ungemörserten Proben gemessenen molaren Extinktionskoeffizienten aufgeführt. Diese Werte zeigen eine starke Streuung, selbst für verschiedene Proben desselben Katalysators unterscheiden sich die molaren Extinktionskoeffizienten um bis zu einem Faktor von 12.

Tabelle 7.2: Berechnete molare Extinktionskoeffizienten der ν_{19b} -Banden von Pyridinmolekülen koordiniert an Lewis-Zentren (ϵ'_{LZ}) und protonierten Pyridinmolekülen an Brønsted-Zentren (ϵ'_{BZ}) sowie die Konzentrationen an Lewis- (LZ) und Brønsted-Zentren (BZ) in den ungemörserten hydroxylierten Magnesiumfluoriden. Jeder der Katalysatoren wurde mehrfach untersucht.

Probe		ϵ'_{LZ} [cm ⁻¹ · μmol ⁻¹]	LZ [μmol/g]	ϵ'_{BZ} [cm ⁻¹ · μmol ⁻¹]	BZ [μmol/g]
MgF40	1	1,19	106	—	—
	2	0,35	131	—	—
	3	0,30	83	—	—
MgF57	1	0,19	105	0,12	60
	2	0,10	184	0,04	84
	3	0,19	103	0,10	63
MgF75	1	0,05	175	—	—
	2	0,06	102	—	—
	3	0,66	146	—	—
MgF87	1	0,41	172	—	—
	2	0,44	265	—	—

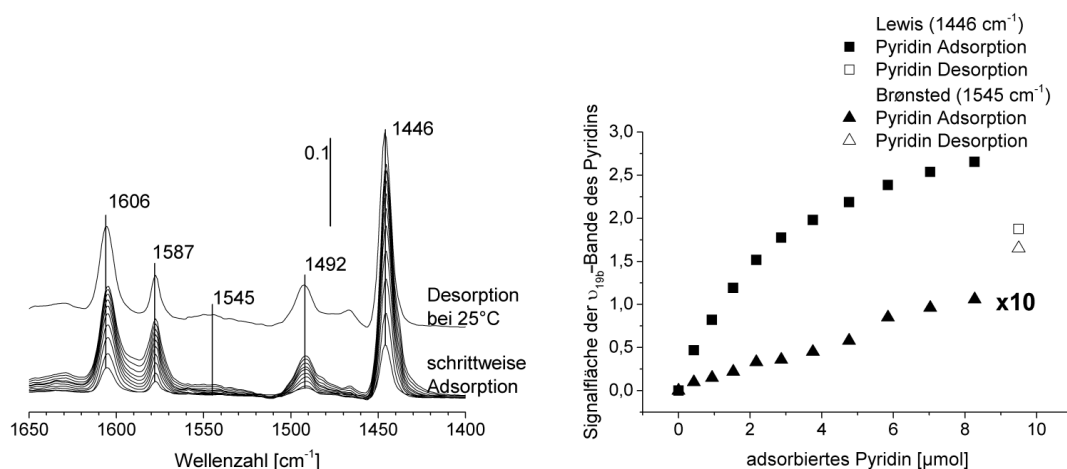


Abbildung 7.12: FTIR-Spektren der schrittweisen Adsorption von Pyridin an gemörsertes MgF57 bei 25 °C, sowie nach der Desorption schwach adsorbierter Pyridinmoleküle bei 25 °C (links). Auftragung der Signalflächen der ν_{19b} -Bande gegen die Menge adsorbierter Pyridinmoleküle (rechts). Die Signalflächen der Brønsted-Zentren wurden um den Faktor zehn verstärkt.

Die Konzentrationen an sauren Zentren dagegen liegen für denselben Katalysator jeweils in der gleichen Größenordnung und der Fehler der quantitativen Bestimmung mittels FTIR liegt in der Größenordnung von 30 %. Der Fehler ist auf Unsicherheiten bei der Bestimmung der Signalflächen zurückzuführen. Allerdings sind die in den ungemörserten Proben bestimmten Konzentrationen an sauren Zentren in allen Proben kleiner als mittels ^{15}N -MAS-NMR-Spektroskopie ermittelt.

7.4.2 Gemörserte Proben

Die gemessenen molaren Extinktionskoeffizienten und die Konzentrationen an sauren Zentren ändern sich wenn die Proben gemörsert werden, bevor sie in selbsttragende Tabletten gepresst werden. Abbildung 7.12 und 7.13 zeigen beispielhaft die schrittweise Adsorption von Pyridin an die gemörserten Proben MgF57 und MgF87 und die Auftragungen der integrierten Signalflächen gegen die adsorbierte Menge an Pyridin. Die FTIR-Spektren und Auftragungen der Proben MgF40 und MgF75 befinden sich im Anhang (Abbildung 11.3 und 11.4). Wie in den ungemörserten Proben

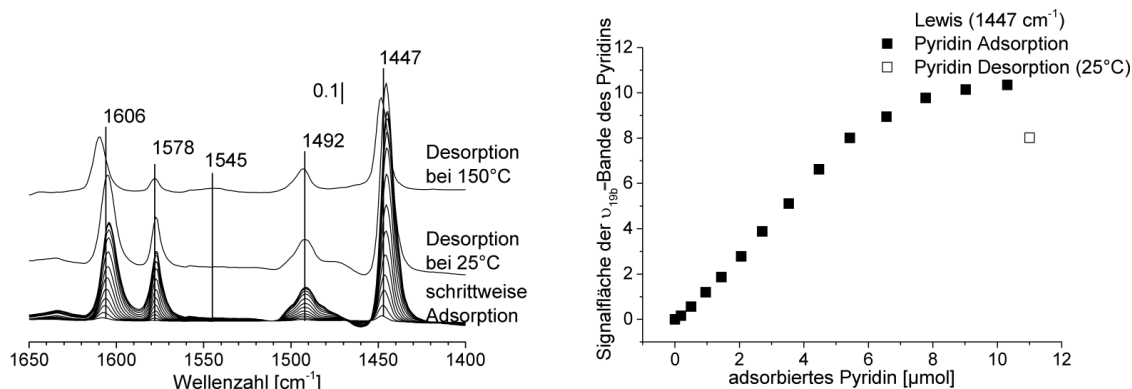


Abbildung 7.13: FTIR-Spektren der schrittweisen Adsorption von Pyridin an gemörsertes MgF87 bei 25 °C, sowie nach der Desorption schwach adsorbierter Pyridinmoleküle bei 25 °C und 150 °C (links). Auftragung der Signalfächen der ν_{19b} -Bande gegen die Menge adsorbierter Pyridinmoleküle (rechts).

werden nur in der Probe MgF57 Signale für Pyridin an Brønsted-Zentren detektiert.

In Tabelle 7.3 sind die in den gemörserten Proben gemessenen molaren Extinktionskoeffizienten und berechneten Konzentrationen an sauren Zentren aufgeführt. Die molaren Extinktionskoeffizienten der gemörserten Proben sind größer und zeigen eine kleinere Streuung als in den ungemörserten Proben. Die Extinktionskoeffizienten unterscheiden sich innerhalb eines Katalysators maximal um einen Faktor von 1,4 und zwischen verschiedenen Katalysatoren um einen Faktor von zwei.

Das Mörsern der Proben hat ebenfalls einen Einfluss auf die gemessenen Konzentrationen an sauren Zentren in den Proben. Die Konzentrationen an Lewis-Zentren sind in den gemörserten Proben größer als in den ungemörserten Proben. In den Proben von MgF40, MgF75 und MgF87 liegen die gemessenen Konzentrationen an sauren Lewis-Zentren nun in der gleichen Größenordnung wie die mittels ^{15}N -MAS-NMR gemessenen Konzentrationen um 250 $\mu\text{mol/g}$. Das gasförmig adsorbierte Pyridin erreicht demnach in den gemörserten Proben alle Lewis-Zentren, außer in den Proben des Katalysators MgF57.

Tabelle 7.3: Berechnete molare Extinktionskoeffizienten der ν_{19b} -Banden von Pyridinmolekülen koordiniert an Lewis-Zentren (ϵ'_{LZ}) und protonierten Pyridinmolekülen an Brønsted-Zentren (ϵ'_{BZ}) sowie die Konzentrationen an Lewis- (LZ) und Brønsted-Zentren (BZ) in den gemörserten hydroxylierten Magnesiumfluoriden. Jeder der Katalysatoren wurde mehrfach untersucht.

Probe		ϵ'_{LZ} [cm ⁻¹ · μmol ⁻¹]	LZ [μmol/g]	ϵ'_{BZ} [cm ⁻¹ · μmol ⁻¹]	BZ [μmol/g]
MgF40	1	1,11	344	—	—
	2	1,21	248	—	—
	3	1,37	402	—	—
MgF57	1	0,78	160	0,26	59
	2	0,77	96	0,28	38
	3	0,81	150	0,22	49
MgF75	1	1,09	378	—	—
	2	1,54	218	—	—
MgF87	1	1,01	264	—	—
	2	1,44	284	—	—

Anders ist es bei den Brønsted-Zentren. Wieder sind die Proben des MgF57 die einzigen Proben in denen Brønsted-Zentren bei der Adsorption von Pyridin bei 25 °C detektiert werden. Die Brønsted-Zentren sind also offensichtlich auch in den gemörserten Proben nur schlecht für Pyridin zugänglich. So werden keine Brønsted-Zentren in MgF75 und MgF87 detektiert und die Brønsted-Zentren in MgF57 werden bei der schrittweisen Adsorption von Pyridin nicht gesättigt. An den Messungen der Proben des MgF57 ist zudem auffällig, dass die gemessenen Konzentrationen an sauren Zentren (Lewis- als auch Brønsted-Zentren) in diesen Proben kleiner sind als jene die mittels ^{15}N -MAS-NMR-Spektroskopie bestimmt wurden.

Der Fehler der quantitativen Bestimmung mittels FTIR-Spektroskopie liegt in den gemörserten Proben in der gleichen Größenordnung wie in den ungemörserten Proben und in den quantitativen ^{15}N -MAS-NMR-Messungen bei 30 %. Auch hier sind hauptsächlich Unsicherheiten bei der Bestimmung der Signalfächen verantwortlich für den Fehler.

7.4.3 Adsorption bei erhöhter Temperatur

In den Experimenten zeigte sich, dass Signale für Brønsted-Zentren in zwei der Katalysatoren nur nach erhöhter Temperatur detektiert wurden. Daher wurden zusätzlich zu den FTIR-Adsorptionsmessungen bei 25 °C Untersuchungen bei einer Adsorptionstemperatur von 150 °C an gemörserten Proben durchgeführt. Die Abbildungen 7.14 bis 7.17 zeigen die FTIR-Spektren der schrittweisen Adsorption und die Auftragungen der integrierten Signalfächen der ν_{19b} -Banden gegen die adsorbierte Menge an Pyridin. Bei erhöhter Adsorptionstemperatur werden in allen Katalysatoren Brønsted-Zentren detektiert, in denen diese auch mittels ^{15}N -MAS-NMR nachgewiesen wurden, MgF57, MgF75 und MgF87.

Die Auftragungen der Signalfächen gegen die adsorbierte Pyridinmenge zeigen in allen Proben für die Lewis-Zentren und in den Proben des MgF57 ebenfalls für die Brønsted-Zentren das erwartete Adsorptionsverhalten: die Signalfäche steigt zu Beginn der Adsorption linear mit der Menge an adsorbiertem Pyridin an und dieser Anstieg flacht ab, sobald alle sauren

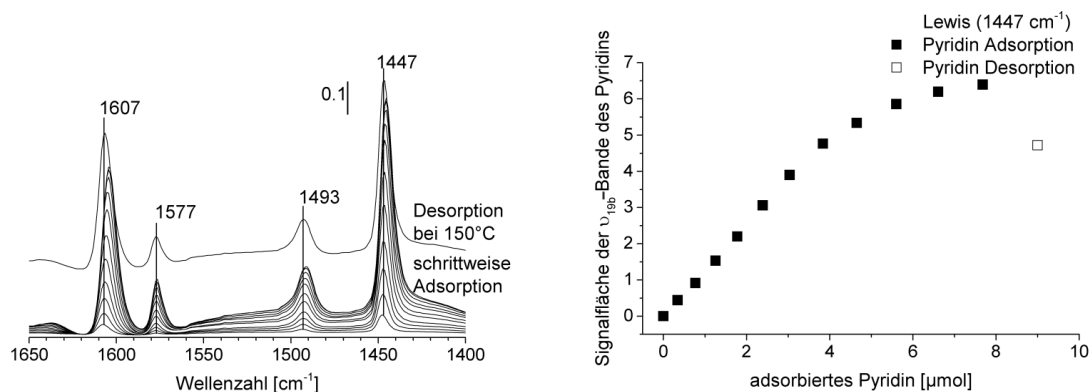


Abbildung 7.14: FTIR-Spektren der schrittweisen Adsorption von Pyridin an gemörsertes MgF40 bei 150 °C, sowie nach der Desorption schwach adsorbierter Pyridinmoleküle bei 150 °C (links). Auftragung der Signalfächen der ν_{19b} -Bande gegen die Menge adsorbierter Pyridinmoleküle (rechts).

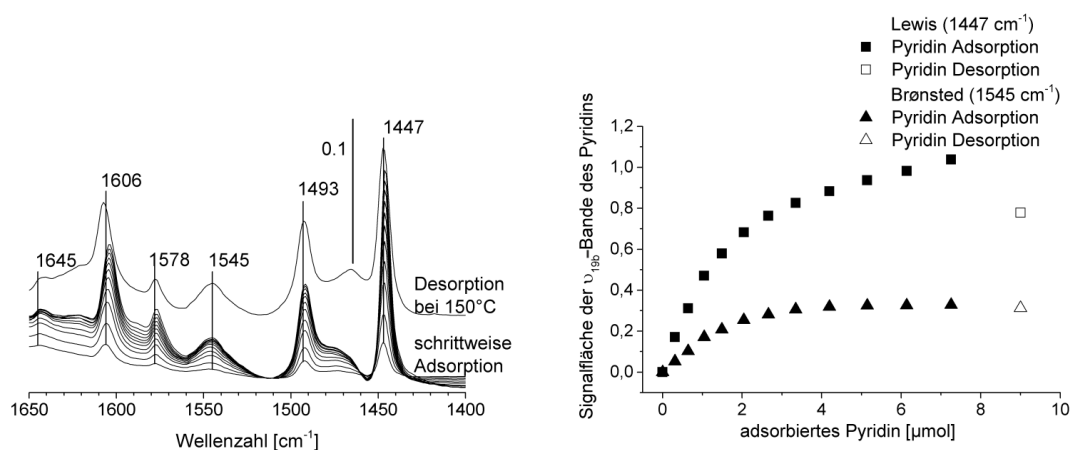


Abbildung 7.15: FTIR-Spektren der schrittweisen Adsorption von Pyridin an gemörsertes MgF57 bei 150 °C, sowie nach der Desorption schwach adsorbierter Pyridinmoleküle bei 150 °C (links). Auftragung der Signalfächen der ν_{19b} -Bande gegen die Menge adsorbierter Pyridinmoleküle (rechts).

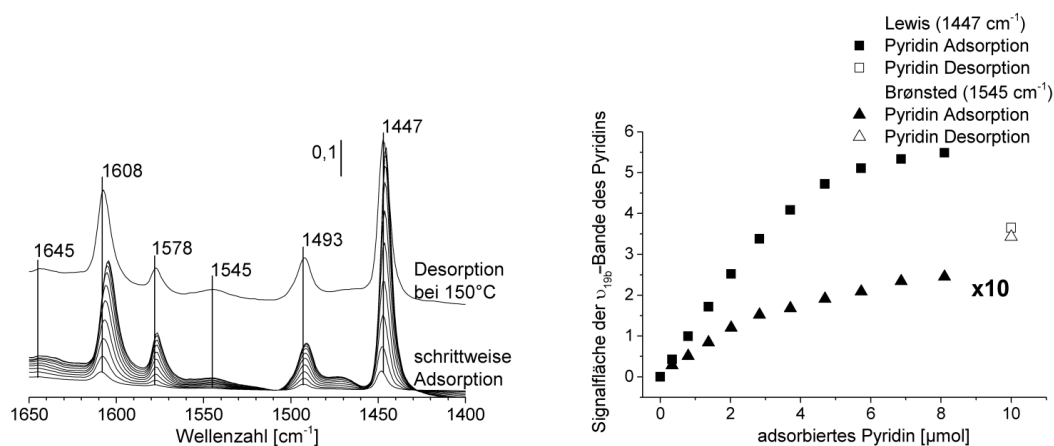


Abbildung 7.16: FTIR-Spektren der schrittweisen Adsorption von Pyridin an gemörstertes MgF75 bei 150 °C, sowie nach der Desorption schwach adsorbierter Pyridinmoleküle bei 150 °C (links). Auftragung der Signalflächen der ν_{19b} -Bande gegen die Menge adsorbierter Pyridinmoleküle (rechts). Die Signalflächen der Brønsted-Zentren wurden um den Faktor zehn verstärkt.

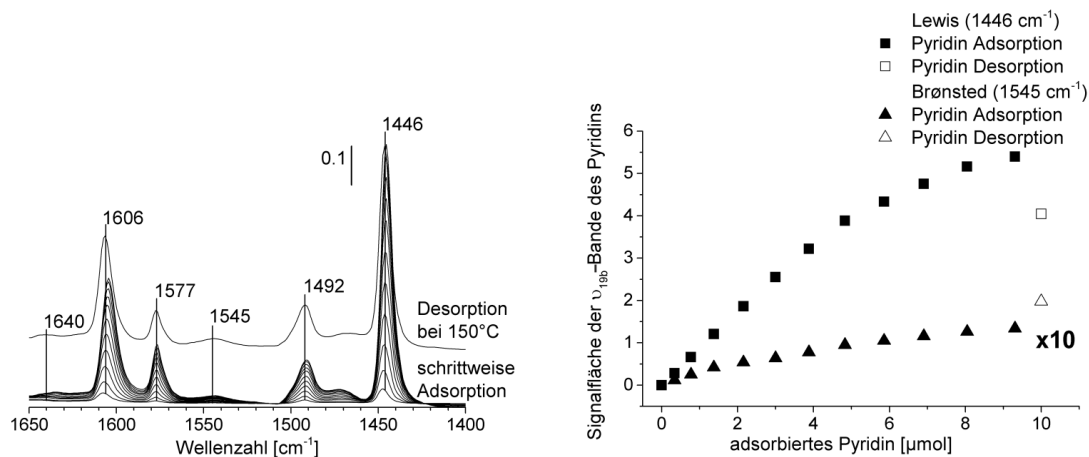


Abbildung 7.17: FTIR-Spektren der schrittweisen Adsorption von Pyridin an gemörstertes MgF87 bei 150 °C, sowie nach der Desorption schwach adsorbierter Pyridinmoleküle bei 150 °C (links). Auftragung der Signalflächen der ν_{19b} -Bande gegen die Menge adsorbierter Pyridinmoleküle (rechts). Die Signalflächen der Brønsted-Zentren wurden um den Faktor zehn verstärkt.

Tabelle 7.4: Berechnete molare Extinktionskoeffizienten der ν_{19b} -Banden von Pyridinmolekülen koordiniert an Lewis-Zentren (ϵ'_{LZ}) und protonierten Pyridinmolekülen an Brønsted-Zentren (ϵ'_{BZ}) sowie die Konzentrationen an Lewis- (LZ) und Brønsted-Zentren (BZ) in den gemörserten hydroxylierten Magnesiumfluoriden bei erhöhter Adsorptionstemperatur (150 °C).

Probe	ϵ'_{LZ} [cm ⁻¹ · μmol ⁻¹]	LZ [μmol/g]	ϵ'_{BZ} [cm ⁻¹ · μmol ⁻¹]	BZ [μmol/g]
MgF40	1,28	199	—	—
MgF57	0,63	72	0,45	40
MgF75	1,38	154	0,50	40
MgF87	0,96	251	0,32	37

Zentren mit Pyridin gesättigt sind. Die Auftragungen der Signalflächen der Brønsted-Zentren in den Proben des MgF75 und MgF87 zeigen leider keine Sättigung und die integrierten Signalflächen steigen bis zum Ende der schrittweisen Adsorption. Auch bei einer Adsorptionstemperatur von 150 °C sind die Brønsted-Zentren dieser Katalysatoren offenbar nur schlecht zugänglich für gasförmiges Pyridin.

Die berechneten molaren Extinktionskoeffizienten und Konzentrationen an sauren Zentren sind in Tabelle 7.4 aufgeführt. Die molaren Extinktionskoeffizienten der Lewis-Zentren dieser Proben liegen in der gleichen Größenordnung wie die Extinktionskoeffizienten der gemörserten Proben in denen Pyridin bei 25 °C adsorbiert wurde. Bei einer Adsorptionstemperatur von 25 °C wurden in den Proben des MgF75 und MgF87 keine Brønsted-Zentren detektiert. Der Fakt, dass die molaren Extinktionskoeffizienten der Lewis-Zentren gleich groß sind, unabhängig davon ob beide Arten von Zentren detektiert wurden oder nicht, zeigt, dass die in dieser Arbeit verwendete Methode zur Bestimmung von molaren Extinktionskoeffizienten (Abschnitt 2.3) funktioniert. Dennoch unterscheiden sich die molaren Adsorptionskoeffizienten zwischen den Katalysatoren, insbesondere für MgF57.

Die molaren Extinktionskoeffizienten der Brønsted-Zentren liegen bei der höheren Adsorptionstemperatur für alle Katalysatoren in der gleichen Größenordnung. Allerdings sind diese Extinktionskoeffizienten doppelt so groß, wie jene Extinktionskoeffizienten bei 25 °C. Der Grund dafür könnte eine erhöhte Protolyse oder eine höhere Mobilität des Pyridins bei 150 °C sein.

Die Konzentrationen an sauren Zentren sind in allen Proben bei der Adsorption von Pyridin bei 150 °C kleiner als bei der Adsorption von Pyridin bei Raumtemperatur. Der Fehler der bestimmten Konzentration liegt wiederum, aufgrund von Unsicherheiten bei der Bestimmung der Signalflächen, in der Größenordnung von 30%. Mögliche Gründe dafür, dass kleine Konzentrationen an sauren Zentren bei erhöhter Adsorptionstemperatur bestimmt werden, sind zum einen, dass die Säurestärke einiger Zentren möglicherweise nicht ausreicht, um Pyridin bei erhöhter Temperatur zu adsorbieren. Zum anderen ist es möglich, dass einige Pyridinmoleküle wieder von den sauren Zentren desorbieren, sobald schwach adsorbierte Pyridinmoleküle bei vermindertem Druck (10^{-5} - 10^{-6} mbar) und 150 °C entfernt werden.

7.4.4 Vergleich der molaren Extinktionskoeffizienten unter verschiedenen Bedingungen

Die für quantitative FTIR-Messungen benötigten molaren Extinktionskoeffizienten unterscheiden sich abhängig davon i) ob die Proben vor dem Pressen in selbsttragende Tabletten gemörsert wurden und ii) bei welcher Temperatur Pyridin an die Proben adsorbiert wird.

So sind molare Extinktionskoeffizienten, die für gemörserte Proben bestimmt werden, um ein Vielfaches größer, als Extinktionskoeffizienten in ungemörserten Proben. Extinktionskoeffizienten werden aus dem Anstieg der Signalfläche pro adsorbiertes Pyridin berechnet. Daher muss das Mörsern der Proben einen Effekt haben, der die Signalfläche in den FTIR-Spektren pro adsorbiertes Pyridinmolekül erhöht.

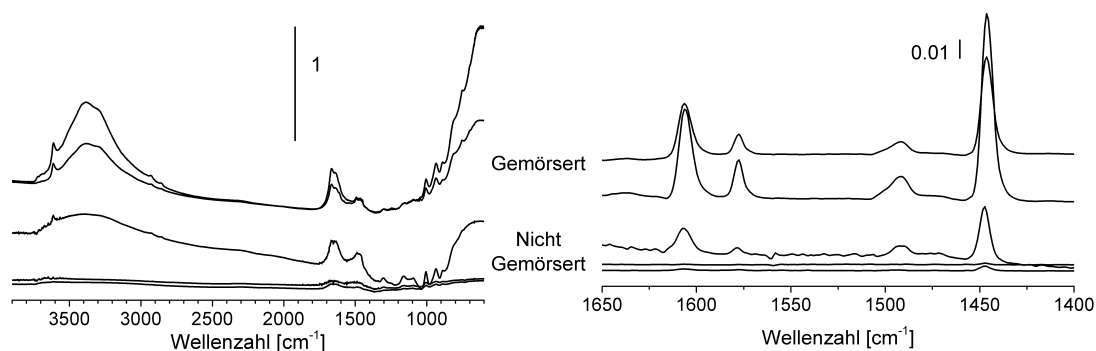


Abbildung 7.18: FTIR-Spektren mehrerer Proben des Katalysators MgF75 vor der Pyridinadsorption in gemörsertem und ungemörsertem Zustand (links). Sowie der Bereich der FTIR-Differenzspektren, indem die charakteristischen FTIR-Banden des Pyridins liegen, nachdem in etwa die gleiche Menge Pyridin an dieselben Proben adsorbiert wurde (rechts).

Chalmers ^[88] berichtete anhand verschiedener Beispiele, dass die Signallfläche eines IR-Signals abhängig von der Größe der Partikel in einer Probe ist. Er zeigte, dass die Signallfläche eines IR-Signals antiproportional zur Partikelgröße der Probe ist. Die Signallfläche eines IR-Signals steigt somit mit sinkender Partikelgröße. Dieser Effekt kann besonders gut für die Proben des Katalysators MgF75 gezeigt werden. Die FTIR-Spektren der reinen Probe vor der Pyridinadsorption sind in Abbildung 7.18 (links) gezeigt. Die Signallflächen der reinen Proben sind nach dem Mörsern der Proben größer, als für ungemörserte Proben. Daraus lässt sich ableiten, dass durch das Mörsern die mittlere Partikel-/ Agglomeratgröße in den Proben sinkt. Wahrscheinlich werden durch das Mörsern große Agglomerate aufgebrochen. Überraschenderweise haben kleinere Partikel/ Agglomerate nicht nur einen Effekt auf die Signallflächen der reinen Probe, sondern auch auf die Signallflächen adsorbierter Pyridinmoleküle. Auf der rechten Seite von Abbildung 7.18 sind die FTIR-Spektren gezeigt nachdem etwa die gleiche Menge Pyridin an die Proben adsorbiert wurde. Auch in diesen Spektren sind die Signallflächen der Pyridinsignale in den gemörserten Proben größer, als in den ungemörserten Proben.

Der Effekt des Mörserns der Proben kann demnach folgendermaßen erklärt werden: das Mörsern der Proben führt durch das Aufbrechen von Agglomeraten zu kleineren Partikeln in den Proben, durch kleinere Partikel steigt die Signalfläche pro adsorbiertem Pyridinmolekül, was zu größeren molaren Extinktionskoeffizienten führt. Jentoft *et al.* ^[89] beobachteten einen vergleichbaren Effekt der Partikelgröße auf molare Extinktionskoeffizienten bei der Adsorption von Alkanen an feste Säuren. Allerdings beobachteten Jentoft *et al.*, im Gegensatz zu den Beobachtungen in dieser Arbeit, eine Abnahme der molaren Extinktionskoeffizienten mit sinkender Partikelgröße.

Um sicherzustellen, dass durch das Mörsern der Proben keine neuen Oberflächen und somit neue saure Zentren entstehen, wurde die Oberfläche des Katalysators MgF40 vor und nach dem Mörsern mittels Stickstoffsorption bestimmt. Die ermittelten BET-Oberflächen (siehe Tabelle 11.1 im Anhang) vor und nach dem Mörsern zeigen keinen signifikanten Unterschied. Durch das Mörsern werden demnach keine neuen sauren Zentren erzeugt, die den Anstieg in den molaren Extinktionskoeffizienten erklären könnten.

Unterschiedliche Probengewichte der selbsttragenden Tabletten können ebenfalls als Grund für die Unterschiede in den molaren Extinktionskoeffizienten (unterscheiden sich bis zu einem Faktor von 12) ausgeschlossen werden, da sich das Gewicht der gepressten Tabletten maximal um einen Faktor von drei unterschied.

Außerdem zeigten molare Extinktionskoeffizienten, die für verschiedene Proben desselben Katalysators bestimmt wurden, in gemörserten Proben eine kleinere Streuung, als in ungemörserten Proben. Das Mörsern der Proben führt demnach nicht nur zu kleineren Partikeln sondern auch zu einer kleineren Verteilung von Partikelgrößen in den Proben.

Brønsted-Zentren konnten im Großteil der Proben nur bei einer Adsorptionstemperatur von 150 °C nachgewiesen werden. Interessant ist, dass die molaren Extinktionskoeffizienten der Lewis-Zentren sich nicht ändern, unabhängig davon ob Brønsted-Zentren in den gemörserten Proben detektiert werden oder nicht. Dies zeigt, dass die verwendete Methode

(siehe Abschnitt 2.3) geeignet ist, um molare Extinktionskoeffizienten zu bestimmen.

Allerdings unterscheiden sich die molaren Extinktionskoeffizienten der Brønsted-Zentren bei verschiedenen Adsorptionstemperaturen. Molare Extinktionskoeffizienten für Brønsted-Zentren im Katalysator MgF57 sind bei einer Adsorptionstemperatur von 150 °C in etwa doppelt so groß, wie bei einer Adsorptionstemperatur von 25 °C. Ein Grund dafür könnte sein, dass die molaren Extinktionskoeffizienten abhängig von der Temperatur sind. Dagegen spricht allerdings, dass die molaren Extinktionskoeffizienten der Lewis-Zentren keine Abhängigkeit von der Temperatur zeigen. Möglicherweise führt die höhere Beweglichkeit der Hydroxylgruppen und des Pyridins bei 150 °C zu einer höheren Protolyse als bei 25 °C und somit zu den größeren Extinktionskoeffizienten.

7.4.5 Vergleich der bestimmten Konzentrationen an sauren Zentren

Abbildung 7.19 und 7.20 zeigen die Konzentrationen an sauren Lewis- und Brønsted-Zentren, die unter verschiedenen Bedingungen (ungemörsert/gemörsert; Adsorptionstemperatur 25 °C oder 150 °C) mittels FTIR-Spektroskopie in den vier hydroxylierten Magnesiumfluoriden bestimmt wurden. Zusätzlich sind in diesen Abbildungen ebenfalls die mittels ^{15}N -MAS-NMR-Spektroskopie bestimmten Konzentrationen an sauren Zentren aufgeführt.

Wie im vorangegangenen Abschnitt besprochen wurde, unterscheiden sich molare Extinktionskoeffizienten selbst für denselben Katalysator in den ungemörserten Proben um einen Faktor von bis zu 12. Überraschenderweise sind aber die bestimmten Konzentrationen an sauren Zentren in diesen Proben ähnlich groß und unterscheiden sich nur um einen Faktor von 1,8. Diese sehr unterschiedliche Streuung zwischen den molaren Extinktionskoeffizienten und den Konzentrationen an sauren Zentren lässt sich leicht erklären. Die Position, an der der Infrarot-Strahl die selbsttragende Tablette durchdringt, bleibt über ein gesamtes FTIR-Experiment hin gleich. Die detektierten Signalflächen des Pyridins

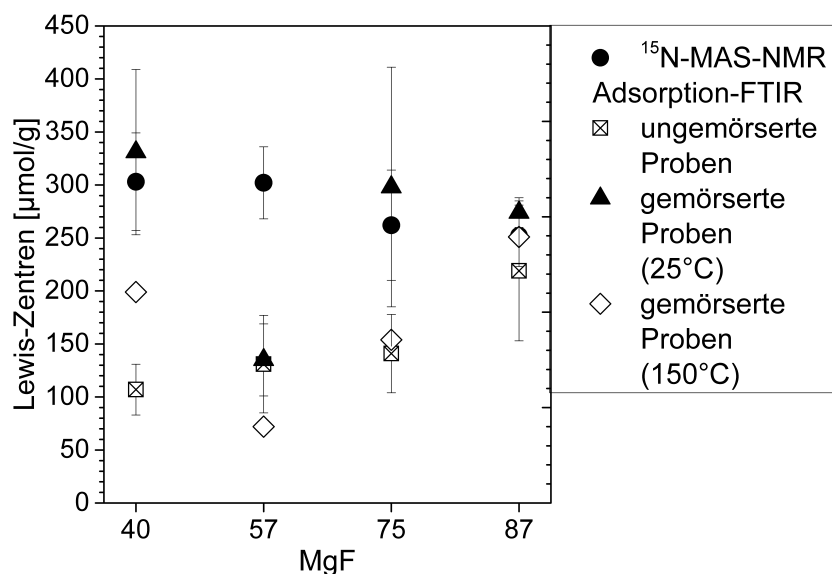


Abbildung 7.19: Bestimmte Konzentrationen an sauren Lewis-Zentren mittels ^{15}N -MAS-NMR- und FTIR-Spektroskopie unter verschiedenen Bedingungen. Die gezeigten Fehler entsprechen den Standardabweichungen mehrerer Messungen.

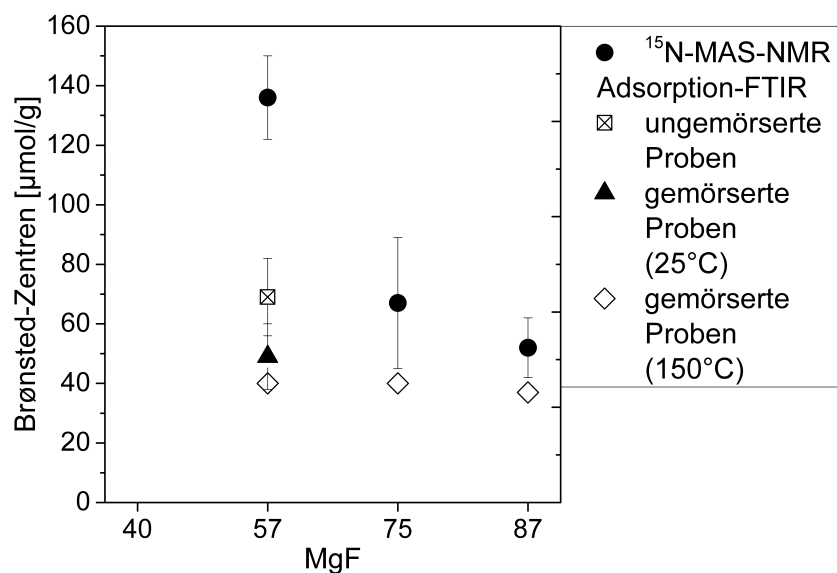


Abbildung 7.20: Bestimmte Konzentrationen an sauren Brønsted-Zentren mittels ^{15}N -MAS-NMR- und FTIR-Spektroskopie unter verschiedenen Bedingungen. Die gezeigten Fehler entsprechen den Standardabweichungen mehrerer Messungen.

hängen in einem FTIR-Experiment von der Streuung an den Partikeln und daher von der Partikelgröße in der Probe ab. ^[88] Da sich die Position des IR-Strahls während des Experiments nicht ändert, bleibt auch die Streuung des IR-Strahls über das gesamte Experiment hin gleich. Deswegen liegen die detektierten Signalflächen der Pyridinsignale bei der schrittweisen Adsorption, aus denen die molaren Extinktionskoeffizienten berechnet werden, und nach der vollständigen Beladung der Probe mit Pyridin in der gleichen Größenordnung. Für die Berechnung der Anzahl saurer Zentren wird die Signalfläche nach der vollständigen Beladung der Probe mit Pyridin durch den entsprechenden molaren Extinktionskoeffizienten geteilt (siehe Gleichung (2.6)). Da die Streuung des IR-Strahls beide Größen in derselben Weise beeinflusst, hebt sich dessen Einfluss durch die Division der beiden Größen auf. Dadurch hat die in verschiedenen Proben unterschiedliche Streuung des IR-Strahls keinen Einfluss auf die errechneten Konzentrationen an sauren Zentren.

In den FTIR-Experimenten werden nach dem Mörsern der Proben mehr saure Zentren detektiert. Wie beim Vergleich der molaren Extinktionskoeffizienten erwähnt, werden durch das Mörsern der Proben keine neuen Oberflächen (siehe Tabelle 11.1 im Anhang) und somit auch keine neuen sauren Zentren erzeugt. In zwei der Proben MgF40 und MgF75 ist die Konzentration an sauren Lewis-Zentren dennoch nach dem Mörsern dreimal höher als in den ungemörsterten Proben. Eine mögliche Ursache ist, dass große Partikel / Agglomerate durch die Interaktion von basischen Hydroxylgruppen oder Fluorid mit sauren Lewis-Zentren zusammengehalten werden. Durch das Mörsern der Proben werden diese großen Agglomerate wahrscheinlich aufgebrochen, so dass die sauren Lewis-Zentren besser zugänglich für Pyridin sind.

Es zeigte sich, dass Brønsted-Zentren in einigen Proben nur nach der Behandlung der Proben mit Pyridin bei 150 °C detektiert wurden. Um die Brønsted-Zentren in diesen Proben ebenfalls quantitativ bestimmen zu können, wurden FTIR-Experimenten bei einer erhöhten Adsorptionstemperatur von 150 °C an gemörsterten Proben durchgeführt.

Experimente bei erhöhter Adsorptionstemperatur zeigen im Vergleich zu Experimenten bei 25 °C zwei Unterschiede. Zum einen können bei einer Adsorptionstemperatur von 150 °C in drei der Katalysatoren Brønsted-Zentren detektiert werden, während bei 25 °C nur in MgF57 Brønsted-Zentren nachgewiesen werden können. Der wahrscheinlichste Grund dafür ist, dass die Brønsted-Zentren selbst in gemörserten Proben schwer zugänglich sind. Daher ist die erhöhte Protolyse beziehungsweise die erhöhte Mobilität des Pyridins bei 150 °C notwendig, um diese Zentren zu detektieren.

Außerdem sind die gemessenen Konzentrationen an sauren Zentren geringer bei erhöhter Adsorptionstemperatur. Dies kann zwei Gründe haben. Zum einen ist die Adsorption von Pyridin an ein saures Zentrum ein exothermer Prozess und daher ungünstiger bei höherer Temperatur. Die Säurestärke einiger Zentren reicht demnach möglicherweise nicht aus, um Pyridin bei erhöhter Temperatur zu adsorbieren. Ein weiterer möglicher Grund für die kleineren gemessenen Konzentrationen an sauren Zentren ist, dass bei der Desorption (150 °C und 10^{-5} - 10^{-6} mbar) schwach adsorbierter Pyridinmoleküle, gebunden über Wasserstoffbrücken oder auf der Oberfläche physisorbiert, möglicherweise ebenfalls Pyridin teilweise von den schwach sauren Zentren dieser Katalysatoren desorbiert wird.

Darüber hinaus wurden die mittels FTIR bestimmten Konzentrationen an sauren Zentren mit jenen, die mittels ^{15}N -MAS-NMR bestimmt wurden, verglichen (Abbildung 7.19 und 7.20). Dieser Vergleich zeigt, dass unter keiner der für die FTIR-Experimente verwendeten Bedingungen alle sauren Zentren detektiert werden. Durch das Mörsern der Proben für die FTIR-Experimente sind zwar die Lewis-Zentren besser für das gasförmige Pyridin zugänglich, dennoch werden in den meisten Proben bei geringer Adsorptionstemperatur keine Brønsted-Zentren detektiert. In den NMR-Experimenten spielt das Mörsern der Proben keine Rolle. Der Grund dafür ist die Probenpräparation für die NMR-Experimente, bei der das Pyridin für eine Stunde bei 150 °C im Schlenkgefäß in der Probe verteilt wird.

Schwach adsorbierte Pyridinmoleküle wurden bei den NMR-Proben über eine Stunde bei 150 °C und vermindertem Druck (10^{-3} mbar) desorbiert.

In FTIR-Experimenten bei einer Adsorptionstemperatur von 150 °C können ebenfalls nicht alle sauren Zentren quantifiziert werden. Zwar werden in drei der Katalysatoren Brønsted-Zentren mittels FTIR-Spektroskopie detektiert, wenn Pyridin bei 150 °C adsorbiert wird. Allerdings liefert die Quantifizierung mittels FTIR-Spektroskopie bei erhöhter Temperatur zu kleine Konzentrationen an sauren Zentren. Mögliche Gründe dafür sind, dass einige Zentren nicht sauer genug sind, um Pyridin bei erhöhter Temperatur zu adsorbieren, oder dass einige Pyridinmoleküle wieder von den sauren Zentren desorbieren, sobald schwach adsorbierte Pyridinmoleküle bei vermindertem Druck (10^{-5} - 10^{-6} mbar) und 150 °C entfernt werden. Bei der Präparation der NMR-Proben verbleiben die Pyridinmoleküle wahrscheinlich aufgrund des höheren Drucks (10^{-3} mbar) an den Zentren. Somit haben auch quantitative FTIR-Messungen bei erhöhter Temperatur gewisse Nachteile.

Die mittels ^{15}N -MAS-NMR bestimmten Konzentrationen an sauren Zentren des Katalysators MgF57 sind deutlich größer, als in allen FTIR-Experimenten. Außerdem ist an diesem Katalysator auffällig, dass in allen FTIR-Experimenten an diesem Katalysator Brønsted-Zentren detektiert werden. Möglicherweise sorgen Wechselwirkungen der Pyridinmoleküle mit den Hydroxylgruppen im MgF57 für Störungen des IR-Signals der reinen Probe zwischen 1700 und 1450 cm^{-1} (siehe Abbildung 11.2 im Anhang). Diese Störungen können zu negativen/ kleineren Signalen in den Differenzspektren und somit zu falschen quantitativen Ergebnissen führen.

7.5 Zusammenfassung

Die Quantifizierung saurer Zentren in den hydroxylierten Magnesiumfluoriden mittels verschiedener Methoden zeigte, dass die NH_3 -TPD nicht für die Quantifizierung der Zentren in diesen

Katalysatoren geeignet ist. Die thermische Behandlung der hydroxylierten Magnesiumfluoride in TPD-Messungen führt zum Wachstum der Magnesiumfluorid-Kristalle. Aufgrund dieser Veränderung der Proben werden mittels NH_3 -TPD kleinere Konzentrationen an sauren Zentren bestimmt, als in den aktiven Katalysatoren vorhanden sind.

Mittels SVK können die sauren Zentren der hydroxylierten Magnesiumfluoride leider nur teilweise quantifiziert werden. Durch den Vergleich mit anderen Quantifizierungsmethoden zeigte sich, dass in der Reaktion von Xylose zu Furfural aufgrund des Lösungsmittels Wasser nur die Brønsted-Zentren der Katalysatoren durch Pyridin vergiftet und somit mittels SVK quantifiziert werden.

Quantitative FTIR-Experimente mit Pyridin als Sondenmolekül wurden an diesen Katalysatoren unter verschiedenen Bedingungen (ungemörserte/ gemörserte Proben; Adsorptionstemperatur 25 °C oder 150 °C) durchgeführt. Keine dieser Bedingungen führte dazu, dass alle sauren Zentren mittels FTIR quantifiziert werden konnten. So wird in ungemörserten Proben nur ein Teil der vorhandenen sauren Zentren detektiert, da einige saure Zentren durch die Bildung von Agglomeraten in der Synthese nicht für Pyridin zugänglich sind. Durch das Mörsern der Proben werden vorhandene Agglomerate wahrscheinlich aufgebrochen. Dadurch sind in den meisten gemörserten Proben alle Lewis-Zentren für Pyridin zugänglich.

Die Brønsted-Zentren können aber auch in den meisten gemörserten Proben nur bei erhöhter Adsorptionstemperatur (150 °C) detektiert werden. Die erhöhte Protolyse beziehungsweise die erhöhte Mobilität des Pyridins bei 150 °C sorgt können die Gründe dafür sein, dass die Brønsted-Zentren besser erreicht sind.

Eine Erhöhung der Adsorptionstemperatur führt jedoch dazu, dass ebenfalls nicht alle sauren Zentren detektiert werden. Mögliche Ursachen dafür sind zum einen, dass die Adsorption von Pyridin an ein saures Zentrum ein exothermer Prozess und somit ungünstiger bei erhöhter Temperatur ist. Zum anderen besitzen die hydroxylierten Magnesiumfluoride nur schwach saure

Zentren. Daher kann es passieren, dass Pyridin wieder von den sauren Zentren desorbiert, sobald physisorbierte und über Wasserstoffbrücken gebundene Pyridinmoleküle von der Oberfläche entfernt werden.

Die einzige Quantifizierungsmethode, welche in der Lage ist alle für Pyridin zugänglichen sauren Zentren der hydroxylierten Magnesiumfluoride zu detektieren, ist die ^{15}N -MAS-NMR-Spektroskopie mit Pyridin. Mit dieser Methode wurde in allen Katalysatoren eine ähnlich große Konzentration an Lewis-Zentren ca. 280 $\mu\text{mol/g}$ detektiert. Diese Konzentration an Lewis-Zentren konnte über quantitative FTIR-Spektroskopie an gemörserten Proben bei 25 °C bestätigt werden. Die ^{15}N -MAS-NMR-Spektroskopie zeigte außerdem, dass nur in drei der Katalysatoren Brønsted-Zentren existieren, die stark genug sind um Pyridin zu protonieren. So weist MgF40 keine Brønsted-Zentren auf und die Konzentration an Brønsted-Zentren nimmt vom MgF57 (140 $\mu\text{mol/g}$) zum MgF87 (50 $\mu\text{mol/g}$) hin ab. Dieser Trend in der Konzentration an Brønsted-Zentren wurde ebenfalls mittels SVK mit Pyridin beobachtet.

8 Aluminiumhydroxidfluoride

Aluminiumhydroxidfluoride sind eine seit Langem bekannte Klasse von Verbindungen, die sowohl als kristalline als auch als röntgenamorphe Phasen auftreten. [4, 90–92] Vor allem die röntgenamorphen Vertreter dieser Verbindungen sind für Anwendungen in der Katalyse interessant, da diese sowohl große Oberflächen als auch stark saure Lewis- und Brønsted-Zentren aufweisen. [5, 93]

Im Zuge dieser Arbeit wurde daher eine Probenserie amorpher Aluminiumhydroxidfluoride als Modellsystem für die Quantifizierung stark saurer Lewis- und Brønsted-Zentren untersucht. Amorphe Aluminiumhydroxidfluoride können über den fluorolytischen Sol-Gel-Prozess [76] durch Fluorierung von Aluminiumisopropoxid mittels wässriger Flusssäure hergestellt werden. Abhängig vom Fluorierungsgrad und der Konzentration der eingesetzten wässrigen Flusssäure verändert sich die Zusammensetzung der erhaltenen Proben. In dieser Arbeit wurden bei der Fluorierung immer drei Äquivalente Fluorwasserstoff je Aluminium und bei den verschiedenen Proben Flusssäuren unterschiedlicher Konzentration verwendet. Die Proben der untersuchten Probenserie werden im Folgenden als AlFX bezeichnet, dabei bezieht sich das X auf die Konzentration der verwendeten Flusssäure (z.Bsp. AlF75 hergestellt mit 75 w% Flusssäure).

Die Charakterisierung, im Besonderen die Quantifizierung der sauren Zentren, und Untersuchungen zur katalytischen Aktivität dieser Proben, soll im folgenden Kapitel erläutert werden. Auf Untersuchungen mittels ^{27}Al - und ^{19}F -MAS-NMR wurde verzichtet, da die Aluminiumhydroxidfluoride bereits in früheren Arbeiten eingehend mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht wurden. [4, 5, 94, 95] Diese Arbeiten zeigten, dass in

Aluminiumhydroxidfluoriden, die mit einem Al:F-Verhältnis von 1:3 hergestellt wurden, die Aluminiumkerne hauptsächlich oktaedrisch von Fluor koordiniert werden. Die Fluoridionen werden zudem zu geringen Anteilen durch Hydroxylgruppen ersetzt.

8.1 Charakterisierung der Katalysatoren

Um zu überprüfen, ob die Synthese zu den gewünschten amorphen Aluminiumhydroxidfluoriden führte, wurden die Proben mittels Röntgendiffraktometrie untersucht und die Oberflächen der Proben mittels Stickstoffsorption bestimmt. Wie für diese Proben typisch, werden amorphe Feststoffe mit großen Oberflächen erhalten (Tabelle 8.1). Die Oberfläche der Proben steigt dabei mit der Konzentration der verwendeten Flusssäure.

Tabelle 8.1: Durch Stickstoffsorption ermittelte BET-Oberflächen der Aluminiumhydroxidfluoride.

Probe	BET- Oberfläche [m ² /g]
AlF45	53
AlF57	174
AlF75	275
AlF87	503

8.2 Quantifizierung der sauren Zentren

Die sauren Zentren der Aluminiumhydroxidfluoride konnten mittels NH_3 -TPD, sowie mittels ^{15}N -MAS-NMR-Spektroskopie mit Pyridin und SVK mit Pyridin und 2,6-Dimethylpyridin als Sondenmolekül quantifiziert werden. Quantitative Messungen mittels FTIR-Spektroskopie waren in diesen Proben nicht möglich. Die Proben zeigten ein Adsorptionsverhalten von Pyridin, welches sich von dem in der Literatur beschriebenen Adsorptionsverhalten für quantitative FTIR-Messungen [12, 14, 16] unterschied (siehe dazu Abbildung 11.5 im Anhang). Aufgrund dieses Adsorptionsverhaltens konnten keine molaren Extinktionskoeffizienten für diese Proben bestimmt und somit die Konzentrationen an sauren Zentren nicht berechnet werden.

Die aufgenommenen FTIR-Spektren nach der Adsorption von Pyridin können aber dennoch qualitativ analysiert werden und sind in Abbildung 8.1 gezeigt. Die Signale um 1622 , 1580 , 1493 und 1453 cm^{-1} sind typisch für Pyridin koordiniert an Lewis-Zentren (LZ) und Signale um 1645 , 1580 , 1545 und 1493 cm^{-1} zeigen die Anwesenheit von protonierten Pyridinmolekülen an Brønsted-Zentren (BZ) in allen vier Proben.

8.2.1 Temperatur-programmierte Desorption

Wie erwähnt wurde ist die Temperatur-programmierte Desorption von Sondenmolekülen (TPD) eine der am häufigsten eingesetzten Methoden zur Quantifizierung saurer Zentren. [25–27] In dieser Arbeit wurden sowohl Ammoniak (NH_3) als auch Pyridin als Sondenmoleküle verwendet.

Ammoniak-TPD

Ammoniak ist die kleinste aller Stickstoffbasen und ist somit in der Lage an saure Zentren in Poren zu adsorbieren, die für andere Sondenmoleküle aufgrund der Größe der Poren nicht zugänglich sind. Da die Aluminiumhydroxidfluoride ebenfalls ab einer Temperatur von ca. 200°C

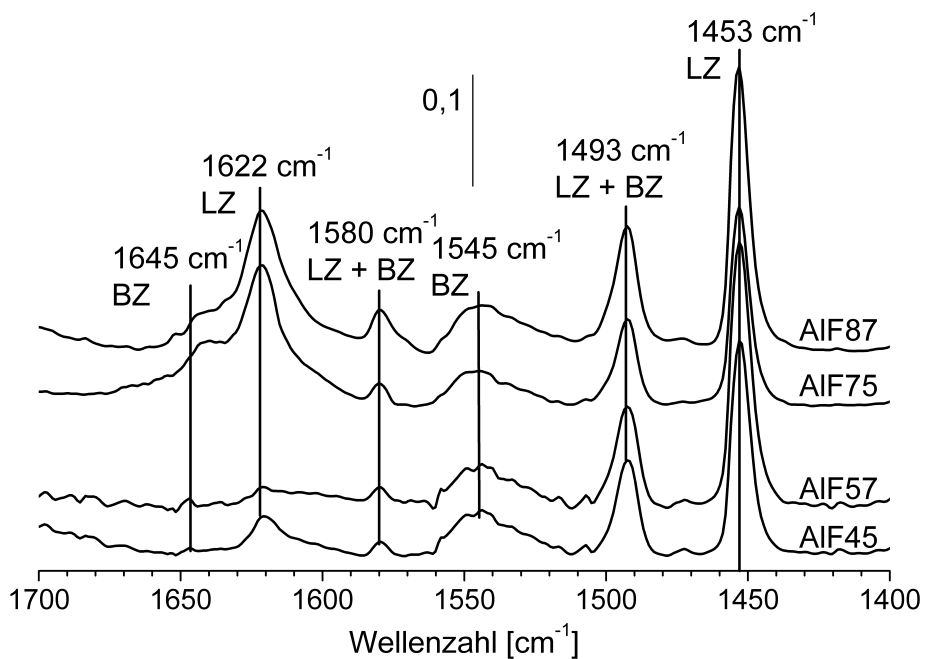


Abbildung 8.1: FTIR-Spektren der vier Aluminiumhydroxidfluoride nach der Adsorption von Pyridin. Die Spektren der Proben AIF57 und AIF45 wurden um den Faktor fünf verstärkt.

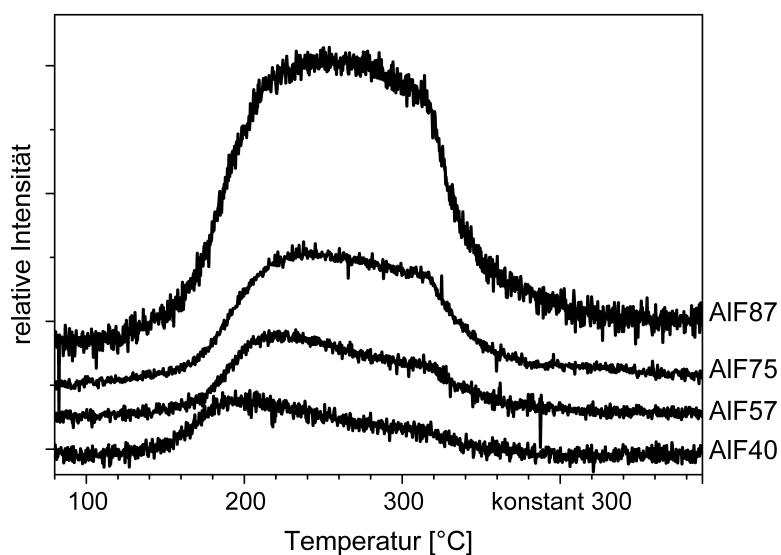


Abbildung 8.2: TPD-IR-Desorptionsspektren von Ammoniak von den Aluminiumhydroxidfluoriden nach der Adsorption von NH_3 an deren Oberfläche.

beginnen zu dehydroxylieren, ^[4, 5] wurden die NH_3 -TPD Messungen nur bis zu einer Temperatur von 300°C durchgeführt.

Die TPD-Kurven des desorbierenden Ammoniaks von den vier Proben sind in Abbildung 8.2 gezeigt. Sie zeigen eine gleichmäßige Desorption des Ammoniaks über den gesamten Temperaturbereich von 150°C bis 300°C . Die Form der Desorptionskurven deutet daraufhin, dass mindestens zwei unterschiedlich stark saure Zentren in den Proben existieren.

Die Mengen an desorbiertem Ammoniak wurden durch Titration einer schwefelsauren Lösung, in welche das desorbierte Ammoniak eingeleitet wurde, bestimmt und sind in Tabelle 8.2 aufgeführt. Die Konzentration an sauren Zentren steigt, wie auch die Oberfläche der Proben, vom ALF45 zum ALF87 an. Je höher also die Konzentration der wässrigen Flusssäure in der Synthese eines Aluminiumhydroxidfluorids ist, desto größer sind die Oberfläche und die Anzahl der mittels NH_3 -TPD detektierten sauren Zentren.

Die Ergebnisse der TPD-Messungen müssen jedoch kritisch betrachtet werden, da bereits diese milde Temperaturbehandlung von 300°C zu Veränderungen der Katalysatoren führt. So zeigen Proben, die für zwei Stunden bei 300°C kalziniert wurden, bereits keine katalytische Aktivität mehr (Tabelle 11.2 im Anhang).

Pyridin-TPD

Für die anderen verwendeten Quantifizierungsmethoden wurde Pyridin als Sondenmolekül verwendet. Daher wurden ebenfalls TPD-Messungen mit Pyridin durchgeführt. In diesen Messungen konnte bis zu einer Desorptionstemperatur von 500°C weder mittels IR noch bei der anschließenden Titration der schwefelsauren Lösung desorbierte Pyridinmoleküle nachgewiesen werden. Der Grund dafür sind wahrscheinlich die stark sauren Zentren der Aluminiumhydroxidfluoride. An diese bleibt das Pyridin möglicherweise selbst bei 500°C gebunden. ^[5, 96, 97]

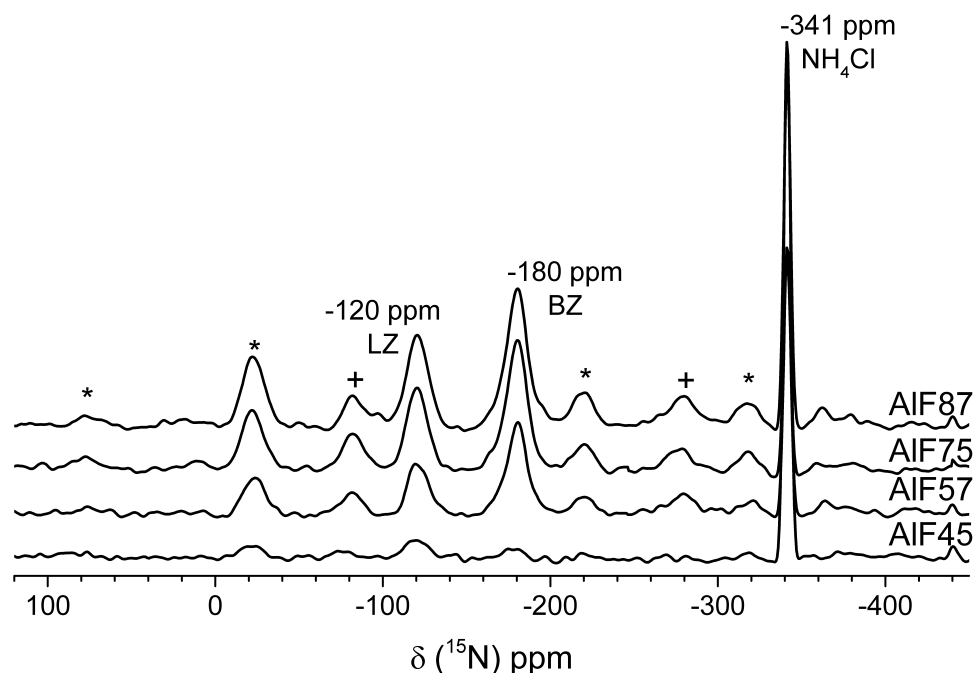


Abbildung 8.3: ^{15}N -EASY-MAS-NMR-Spektren der Aluminiumhydroxidfluoride nachdem Pyridin an ihrer Oberfläche adsorbiert wurde. Neben Lewis- und Brønsted-Zentren bei -120 ppm und -180 ppm ist das Signal des internen Standards Ammoniumchlorids erkennbar -341 ppm. Die Rotationsseitenbanden der Lewis- (*) und Brønsted-Zentren (+) sind markiert.

8.2.2 ^{15}N -MAS-NMR-Spektroskopie

Abbildung 8.3 zeigt die ^{15}N -EASY-MAS-NMR-Spektren der vier Aluminiumhydroxidfluoride nachdem Pyridin an deren Oberfläche adsorbiert wurde. Es werden zwei Signale bei -120 ppm und -180 ppm von adsorbierten Pyridinmolekülen detektiert. In keinem der Spektren wird ein Signal um -90 ppm von mobilem Pyridin adsorbiert an Wasserstoffbrücken beobachtet. Außerdem wurde allen Proben Ammoniumchlorid als interner Standard für die Quantifizierung zugesetzt. Dieses zeigt ein schmales Signal bei -341 ppm. Die Signale bei -120 und -180 ppm stammen von Pyridinmolekülen adsorbiert an Lewis-Zentren (LZ) und protonierten Pyridinmolekülen an Brønsted-Zentren (BZ). [17, 21, 38, 43] Die Positionen der Signale in den NMR-Spektren und in den FTIR-Spektren (siehe Abbildung 8.1) gleichen sich

in den Spektren aller Proben. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Säurestärke der Zentren in allen Proben annähernd gleich groß ist.

Wie in Abschnitt 3.4 beschrieben, muss für die Quantifizierung die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 aller auftretenden Signale bestimmt werden. Dafür werden Torchia-Spektren nach verschiedenen Wartezeiten detektiert. In den hydroxylierten Magnesiumfluoriden zeigte sich, dass Austauschprozesse zwischen verschiedenen Pyridinspezies diese Messungen erschweren können (siehe Abschnitt 6.2.2). Im Gegensatz zu den Untersuchungen der hydroxylierten Magnesiumfluoride, wird in den Torchia-Spektren der Aluminiumhydroxidfluoride allerdings kein Austausch von Pyridinmolekülen zwischen verschiedenen Adsorptionszuständen beobachtet. Der Grund dafür ist wahrscheinlich, dass in diesen Proben keine mobilen Pyridinspezies vorhanden sind und die Pyridinmoleküle somit an den sauren Zentren lokalisiert sind.

Es zeigt sich jedoch, dass es sich bei dem Signal von Pyridinmolekülen an Lewis-Zentren nicht um ein Signal sondern um sich zwei überlagernde Signale handelt. So wird mit länger werdender Wartezeit τ in den Torchia-Spektren das Signal der Pyridinmoleküle koordiniert an Lewis-Zentren zu tieferem Feld (kleinerer chemischen Verschiebung) verschoben (Abbildung 8.4). Dies lässt sich dadurch erklären, dass es sich hierbei nicht um ein einzelnes, sondern um zwei Signale mit unterschiedlichen T_1 -Relaxationszeiten und chemischen Verschiebungen handelt. Diese beiden Signale sind auf Pyridinmoleküle, koordiniert an zwei Arten von Lewis-Zentren mit unterschiedlichen Säurestärken, zurückzuführen.

Um die jeweilige chemische Verschiebung und T_1 -Zeit der beiden Signale zu bestimmen, werden Spektren mit möglichst gutem Signal/Rausch-Verhältnis benötigt. Das Signal/Rausch-Verhältnis der Torchia-Spektren kann verbessert werden, indem die Signalintensitäten der auftretenden Rotationsseitenbanden aufaddiert werden. Die aufaddierten Torchia-Spektren bei verschiedenen Wartezeiten wurden anschließend für jeden Katalysator im Bereich zwischen -105 bis -140 ppm mittels einer MultiFit-Funktion mit zwei Gauss-Linien simuliert. Die MultiFit-Funktion

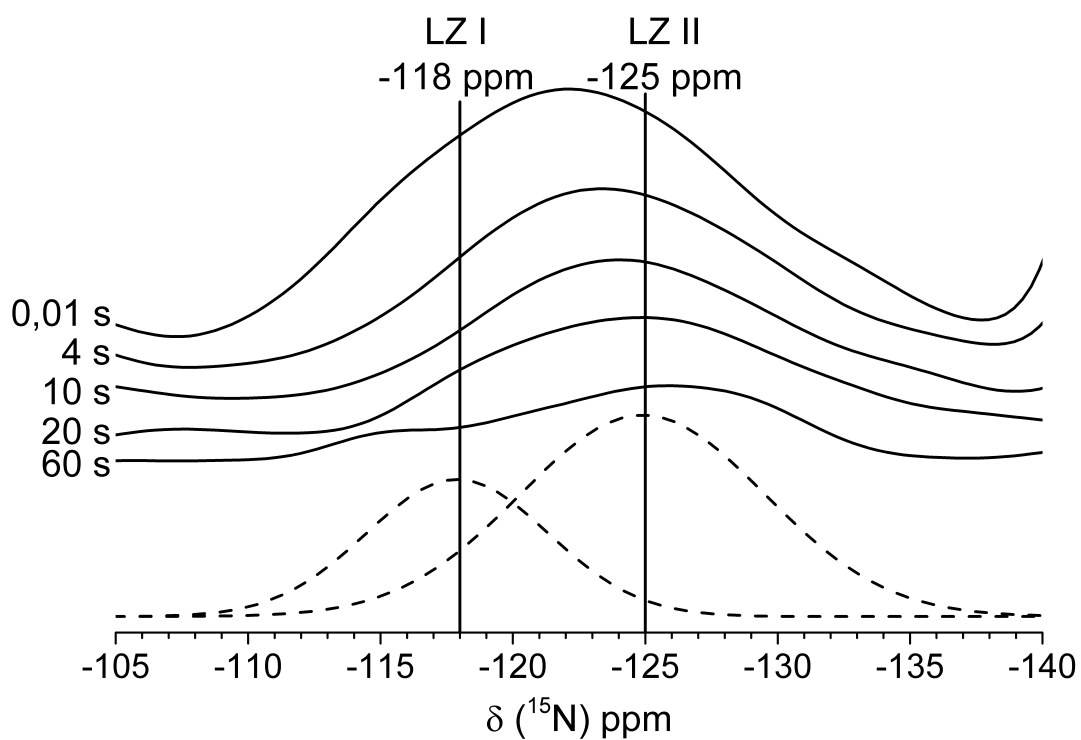


Abbildung 8.4: Torchia-Spektren der Probe AIF87 bei verschiedenen Wartezeiten (0,01; 4; 10; 20 und 60 s), sowie die simulierten Linien für die Signale der Lewis-Zentren LZ I und II für das Spektrum bei einer Wartezeit von 0,01 s.

ermöglicht es gleichzeitig die Signalposition und -breite für alle Torchia-Spektren zu variieren, während die Signalintensitäten der beiden Signale für jedes Spektrum einzeln angepasst werden können. Abbildung 8.4 zeigt die Simulation beispielhaft für AlF87. Auf Grundlage dieser Simulationen wurden die chemische Verschiebung und die T_1 -Zeit der beiden Lewis-Signale bestimmt. Ein LZ-Signal besitzt demnach eine chemische Verschiebung von -118 ppm (LZ I) mit einer T_1 -Zeit von 6 s. Das zweite LZ-Signal zeigt eine Verschiebung von -125 ppm (LZ II) mit einer T_1 -Zeit von 70 s. Die unterschiedlichen T_1 -Zeiten der beiden Signale zeigen, dass kein Austausch zwischen den Pyridinmolekülen an den beiden Lewis-Zentren stattfindet, da sonst eine gemittelte T_1 -Zeit gemessen werden sollte. Die T_1 -Zeit des Signals des Ammoniumchlorids und des Pyridins an BZ betragen ca. 6 s.

LZ II besitzt mit einer T_1 -Zeit von 70 s die längste T_1 -Zeit aller auftretenden Signale. Daher wurden die für die Quantifizierung verwendeten Einzelpulsspektren mit einer Pulswiederholzeit von 70 s gemessen. Diese Pulswiederholzeit entspricht mehr als fünfmal der T_1 -Zeit aller Signale außer dem Signal der LZ II. Aus diesem Grund muss nur die Signalfläche dieses Signals für die Quantifizierung korrigiert werden (siehe Abschnitt 2.4). Die Konzentrationen der drei sauren Zentren können anschließend aufgrund ihrer Signalflächen im Vergleich zur Signalfläche des Ammoniumchlorids berechnet werden. Die ermittelten Konzentrationen der drei auftretenden Zentren sowie die Konzentration der Summe aller sauren Zentren sind in Tabelle 8.2 aufgeführt.

Sowohl die Konzentration der beiden Lewis-Zentren, als auch die Summe aller sauren Zentren steigen vom AlF45 zum AlF87 an und zeigen somit denselben Trend, wie in der Quantifizierung mittels NH_3 -TPD. Die Konzentration der Brønsted-Zentren dagegen zeigt einen anderen Trend. Deren Konzentration steigt vom AlF45 bis zum AlF75 und sinkt dann für AlF87 wieder leicht ab. Der Grund dafür ist möglicherweise der geringer werdende Anteil an eingebauten Hydroxylgruppen in Proben, die mit hoch konzentrierter Flusssäure synthetisiert werden.

Tabelle 8.2: Konzentrationen an sauren Zentren in den Aluminiumhydroxidfluoriden, die mittels der drei Methoden NH_3 -TPD, ^{15}N -MAS-NMR mit Pyridin sowie SVK mit Pyridin und 2,6-Dimethylpyridin ermittelt wurden. Die Fehler entsprechen der Standardabweichung (SD) mehrerer Messungen (NH_3 -TPD), 1.5 SD mehrerer Simulationen der Spektren (^{15}N -MAS-NMR) oder wurden über die Fehlerfortpflanzung berechnet (SVK).

Probe	^{15}N -MAS-NMR				NH_3 -TPD	SVK mit	
	BZ	LZ I	LZ II	Summe		Pyridin	2,6-Dimethylpyridin
	[$\mu\text{mol/g}$]	[$\mu\text{mol/g}$]	[$\mu\text{mol/g}$]	[$\mu\text{mol/g}$]	[$\mu\text{mol/g}$]	[$\mu\text{mol/g}$]	[$\mu\text{mol/g}$]
AlF45	26 \pm 3	25 \pm 10	45 \pm 12	91 \pm 25	270 \pm 19	85 \pm 94	23 \pm 22
AlF57	297 \pm 32	125 \pm 36	171 \pm 33	593 \pm 101	410 \pm 42	311 \pm 310	227 \pm 121
AlF75	473 \pm 50	165 \pm 59	302 \pm 75	940 \pm 184	620 \pm 59	714 \pm 298	336 \pm 229
AlF87	454 \pm 66	258 \pm 83	329 \pm 69	1051 \pm 218	1520 \pm 143	920 \pm 328	600 \pm 171

8.2.3 Schrittweise Vergiftung des Katalysators

Als weitere Methode zur Quantifizierung der sauren Zentren der Aluminiumhydroxidfluoride wurde die schrittweise Vergiftung des Katalysators (SVK) eingesetzt. Als Sondenmolekül kam dabei neben Pyridin auch 2,6-Dimethylpyridin zum Einsatz. Als Testreaktion für die SVK wurde die Umsetzung von Citronellal zu Isopulegol in Toluol untersucht¹.

SVK mit Pyridin

In Abbildung 8.5 sind die ermittelten Umsätze an Citronellal und die Selektivitäten zu Isopulegol nach sechs stündiger Reaktion gegen die zugesetzte Menge an Pyridin aufgetragen. Diese Auftragungen zeigen das erwartete Verhalten sowohl in den Umsätzen als auch bei den Selektivitäten der Reaktion. Solange die Konzentration an Pyridin in der Reaktionsmischung gering gegenüber der Konzentration der sauren Zentren ist, nehmen die Umsätze an Citronellal und Selektivitäten zu Isopulegol mit steigender Konzentration an Pyridin ab. Sobald aber ausreichend Pyridin in der Reaktionsmischung vorhanden ist, um alle sauren Zentren

¹Für die Reaktionsbedingungen und die Zusammensetzung der Reaktionslösung siehe Abschnitt 10.3.2 im experimentellen Teil

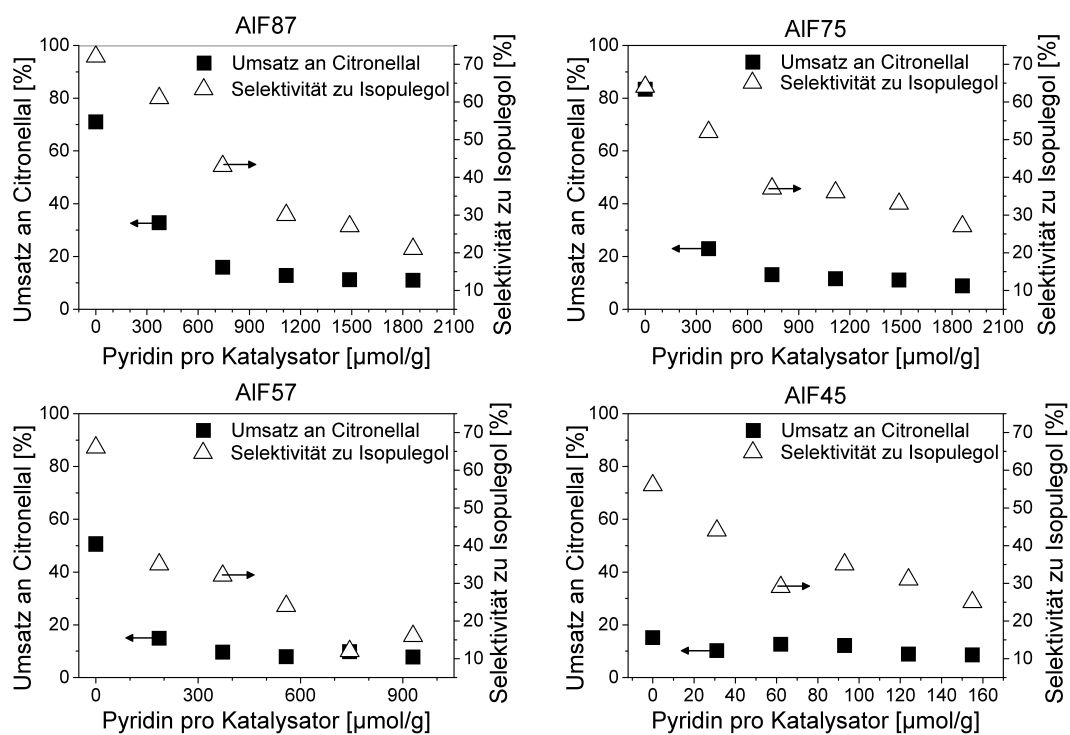


Abbildung 8.5: Katalytische Aktivität (Umsatz an Citronellal und Selektivität zu Isopulegol) der Aluminiumhydroxidfluoride in Abhängigkeit von der Pyridinkonzentration in der Reaktionsmischung.

mit Pyridin zu blockieren, ändern sich die Umsätze und Selektivitäten nur noch geringfügig mit steigender Pyridinkonzentration. Die berechneten Konzentrationen an sauren Zentren (siehe Abschnitt 2.2) sind in Tabelle 8.2 aufgeführt. Die Anzahl an sauren Zentren steigt vom AlF45 zum AlF87 und zeigt damit denselben Trend wie die Quantifizierung mittels NH_3 -TPD und ^{15}N -MAS-NMR.

Die Reaktion von Citronellal wird in diesen Proben nicht vollständig durch die Vergiftung mit Pyridin unterdrückt. So liegt der Umsatz an Citronellal nach der vollständigen Vergiftung der sauren Zentren zwischen 7 bis 16 % und die Selektivität zu Isopulegol bei bis zu 35 %. Diese Umsätze in Anwesenheit des vergifteten Katalysators sind geringer als bei der Reaktion ohne Katalysator (Blindtest). Bei Reaktionen ohne Katalysator werden innerhalb von sechs Stunden bei 80 °C rund 35 % des Citronellals umgesetzt, allerdings ist die Selektivität zu Isopulegol in dieser Reaktion sehr gering. Vermutlich verhindert die Porenstruktur des Katalysators die Bildung von hochsiedenden, sterisch anspruchsvollen Nebenprodukten, wie sie in der Literatur beschrieben sind. ^[98] Dadurch ist der Umsatz von Citronellal geringer und es wird mehr Isopulegol gebildet.

SVK mit 2,6-Dimethylpyridin

Neben Pyridin wurde 2,6-Dimethylpyridin als weiteres Katalysatorgift eingesetzt. Abbildung 8.6 zeigt die Umsätze an Citronellal und Selektivitäten zu Isopulegol in Abhängigkeit von der zur Reaktionsmischung zugesetzten Menge 2,6-Dimethylpyridin. Wie mit Pyridin als Katalysatorgift sinken die Umsätze und Selektivitäten der untersuchten Reaktion mit steigender Konzentration an Dimethylpyridin und ändern sich nur noch geringfügig sobald alle zugänglichen sauren Zentren durch Dimethylpyridin blockiert sind.

Die Umsätze und Selektivität der vollständig vergifteten Katalysatoren liegen in einem ähnlichen Bereich wie bei der Vergiftung mit Pyridin (Umsatz 9-25 %, Selektivität 20-50 %). Die mit Dimethylpyridin ermittelte Anzahl an sauren Zentren ist in Tabelle 8.2 aufgeführt. Wie bei der Vergiftung

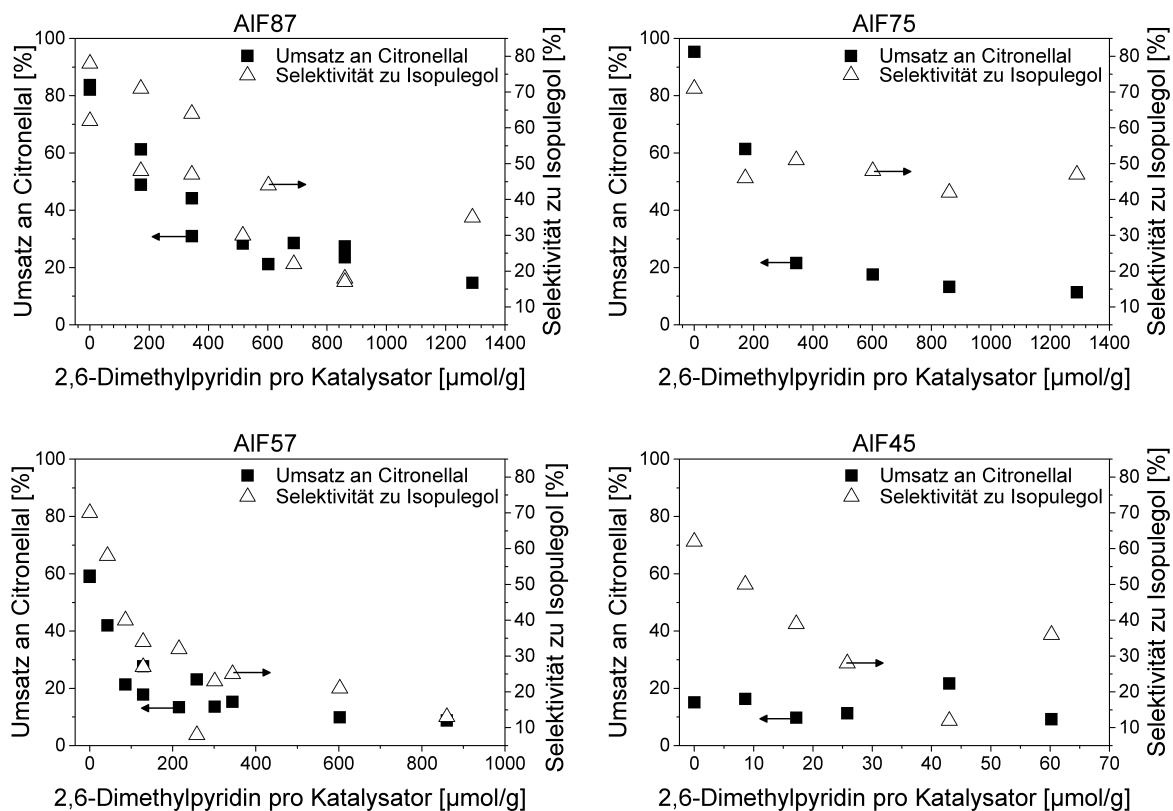


Abbildung 8.6: Katalytische Aktivität (Umsatz an Citronellal und Selektivität zu Isopulegol) der Aluminiumhydroxidfluoride in Abhängigkeit von der Konzentration an 2,6-Dimethylpyridin in der Reaktionsmischung.

mit Pyridin steigt die Anzahl der Zentren innerhalb der Probenserie von AlF45 zu AlF87. Im Gegensatz zur Vergiftung mit Pyridin werden allerdings bei der Vergiftung der Katalysatoren mit Dimethylpyridin weniger saure Zentren detektiert. Der Grund dafür wird im Vergleich dieser Quantifizierungsergebnisse mit den Ergebnissen der Quantifizierung mittels ^{15}N -MAS-NMR am Ende des folgenden Abschnitts diskutiert.

8.3 Vergleich der Quantifizierungsergebnisse

Abbildung 8.7 zeigt die Konzentration saurer Zentren in den vier Aluminiumhydroxidfluoriden die mittels ^{15}N -MAS-NMR und SVK mit Pyridin, sowie NH_3 -TPD bestimmt wurden. Mit allen Methoden liegen die Konzentrationen an sauren Zentren in der gleichen Größenordnung und zeigen den gleichen Trend innerhalb der Probenserie. So steigt die Anzahl saurer Zentren mit der Konzentration der Flusssäure, die in der Synthese der Proben verwendet wurde.

Überraschenderweise werden in zwei der Proben mittels NH_3 -TPD gleichgroße beziehungsweise sogar kleinere Konzentrationen an sauren Zentren gemessen, als mittels ^{15}N -MAS-NMR und SVK mit Pyridin als Sondenmolekül. Üblicherweise sollten mit Ammoniak mehr saure Zentren als mit Pyridin detektiert werden, da Ammoniak in kleinere Poren eindringen kann als Pyridin. Dass mittels NH_3 -TPD wenige Zentren detektiert werden, kann zwei Ursachen haben. Zum einen wurden die Proben vor den TPD-Messungen für zwei Stunden bei 300°C kalziniert und dies führte zur Dehydroxilierung/Dehydratisierung der Proben. ^[4, 5] Somit kommt es zum Umbau der Oberfläche der Proben und es kann zum Verlust von sauren Zentren bzw. der Umwandlung von BZ in LZ kommen. Veränderungen in den Proben aufgrund der Kalzinierung konnten durch verschiedene Messungen nachgewiesen werden. So zeigen Proben, die für zwei Stunden bei 300°C kalziniert wurden, kaum noch katalytische Aktivität in der Umsetzung von Citronellal (siehe Tabelle 11.2 im Anhang). Zudem zeigt die Quantifizierung mittels ^{15}N -MAS-NMR einer bei 180°C kalzinierten AlF75 Probe, dass bereits

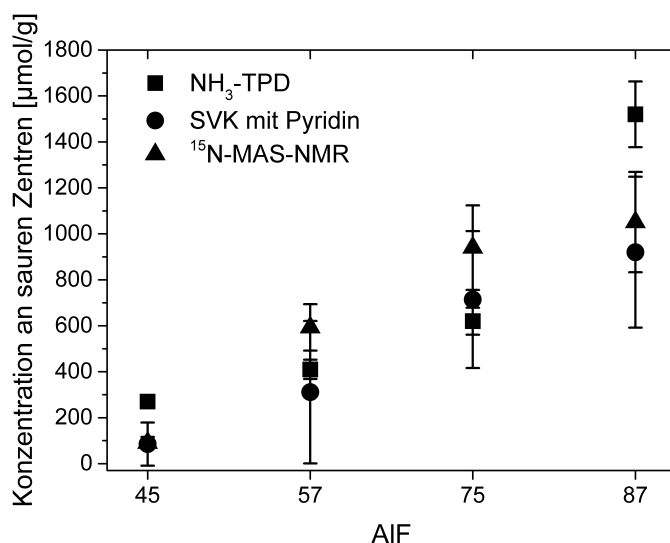


Abbildung 8.7: Konzentrationen an sauren Zentren bestimmt durch die drei Methoden ¹⁵N-MAS-NMR und SVK mit Pyridin sowie NH₃-TPD. Die gezeigten Fehler entsprechen der Standardabweichung (SD) mehrerer Messungen (NH₃-TPD), 1.5 SD mehrerer Simulationen der Spektren (¹⁵N-MAS-NMR) oder wurden über die Fehlerfortpflanzung berechnet (SVK mit Pyridin).

bei dieser milden Kalzinierung ein großer Teil der BZ in LZ II umgewandelt werden. [38]

Der zweite Grund für die geringe Anzahl detektierter Zentren mittels NH₃-TPD ist, dass die TPD nur bis zu einer Temperatur von 300 °C durchgeführt wurde. Aluminiumhydroxidfluoride weisen stark saure Zentren auf und die Stärke dieser Zentren reicht offenbar aus, um die Desorption von Ammoniak auch bei einer Temperatur von 300 °C zu verhindern. [5] Aus diesen beiden Gründen sind die detektierten Konzentrationen saurer Zentren mittels NH₃-TPD wahrscheinlich kleiner als die Anzahl der für Ammoniak zugänglichen Zentren in den katalytisch aktiven Proben. Dies zeigt, die NH₃-TPD ist zwar die Methode, die die beste Reproduzierbarkeit und somit den kleinsten Fehler (ca. 9 %) ausweist, allerdings kann die NH₃-TPD nicht durchgeführt werden, ohne dass Veränderungen in der Probe auftreten. Aufgrund dieser Veränderungen sind quantitative Messungen mittels NH₃-TPD fragwürdig für die untersuchten Aluminiumhydroxidfluoride.

Quantitative ^{15}N -MAS-NMR-Messungen haben einige Vorteile gegenüber der Quantifizierung mittels SVK. Zum einen ist der Fehler in ^{15}N -MAS-NMR-Messungen kleiner (ca. 25 %) als in SVK-Messungen (bis zu 110 %). Zum anderen können mittels ^{15}N -MAS-NMR und Pyridin zwei Arten von Lewis-Zentren und eine Art von Brønsted-Zentren unterschieden und einzeln quantifiziert werden. Mittels SVK mit Pyridin ließ sich nur die Summe dieser drei Zentren bestimmen.

Wird 2,6-Dimethylpyridin als Sondenmolekül in der SVK eingesetzt, werden kleinere Konzentrationen an sauren Zentren detektiert. Zwei Erklärungen sind für die geringere Anzahl an detektierten sauren Zentren denkbar. Eine Möglichkeit ist, dass in den Proben verschieden große Poren auftreten und die sauren Zentren statistisch in diesen Poren verteilt sind. 2,6-Dimethylpyridin ist sterisch anspruchsvoller als Pyridin, kann daher nicht in kleine Poren eindringen und nicht mit sauren Zentren in diesen Poren wechselwirken. Dies würde bedeuten, dass zwar alle Zentren in der Lage sind Dimethylpyridin zu adsorbieren, aber nur ein Teil der Zentren für Dimethylpyridin zugänglich ist.

Die zweite Möglichkeit ist, dass Dimethylpyridin nur mit einer bestimmten Art von Zentren wechselwirkt. Diese Möglichkeit ist aus verschiedenen Gründen wahrscheinlicher als die erst genannte Möglichkeit. Zum einen liegen die Konzentrationen saurer Zentren, die mittels SVK mit Dimethylpyridin bestimmt wurden, in der gleichen Größenordnung wie die Konzentrationen an Brønsted-Zentren, bestimmt mittels ^{15}N -MAS-NMR (Siehe Tabelle 8.2). Zudem konnte in früheren Untersuchungen mittels FTIR-Spektroskopie gezeigt werden, dass in Spektren von 2,6-Dimethylpyridin adsorbiert an Aluminiumhydroxidfluoriden keine Signale von Dimethylpyridin koordiniert an LZ auftreten. ^[94] Diese Beobachtungen legen nahe, dass 2,6-Dimethylpyridin sterisch zu anspruchsvoll ist, um an die LZ der Aluminiumhydroxidfluoride zu koordinieren. Dimethylpyridin blockiert somit nur die BZ für die Katalyse und nicht alle Zentren.

Ein weiterer Hinweis darauf dass Dimethylpyridin selektiv die BZ blockiert, zeigt sich in den Umsätzen und Selektivitäten der SVK. Überraschenderweise liegen die Selektivitäten zu Isopulegol und insbesondere die Umsätze an Citronellal nach der vollständigen Vergiftung der Katalysatoren in der gleichen Größenordnung unabhängig davon, ob die Katalysatoren mit Pyridin oder 2,6-Dimethylpyridin vergiftet wurden. Dies ist überraschend, da weniger Dimethylpyridin für die vollständige Vergiftung der Katalysatoren notwendig ist als Pyridin. Dies lässt sich nur erklären wenn 2,6-Dimethylpyridin selektiv die BZ blockiert und diese entscheidend für die Reaktion von Citronellal zu Isopulegol sind.

8.4 Katalytische Aktivität der Probenserie

Wie bereits bei der schrittweisen Vergiftung des Katalysators besprochen, sind die Aluminiumhydroxidfluoride aktive Katalysatoren für die Reaktion von Citronellal zu Isopulegol. Um die katalytische Aktivität dieser Verbindungen besser einschätzen zu können, wurde die Umsatzrate (TOF, aus dem Englischen: **TurnOver Frequency**) von Citronellal² für jeden Katalysator bestimmt.

Abbildung 8.8 zeigt die prozentualen Umsätze an Citronellal zu verschiedenen Zeitpunkten der Reaktion. Anhand des Verbrauchs an Citronellal können zwei Reaktionsphasen unterschieden werden. Zu Beginn der Reaktion sind die Katalysatoren sehr aktiv und zeigen hohe Umsätze. Diese hohe Aktivität nimmt jedoch mit fortschreitender Reaktion ab. Der Grund für diese hohe aber abnehmende katalytische Aktivität der Proben ist wahrscheinlich eine schnelle Reaktion von Citronellal zu Isopulegol und/oder anderen Nebenprodukten an hoch aktiven sauren Zentren. Die Säurestärke dieser hoch aktiven Zentren scheint jedoch so stark zu sein, dass die gebildeten Produkte nicht wieder von diesen Zentren desorbieren, wodurch die Zentren blockiert werden.

²Für die Reaktionsbedingungen und die Zusammensetzung der Reaktionslösung siehe Abschnitt 10.3.2 im experimentellen Teil

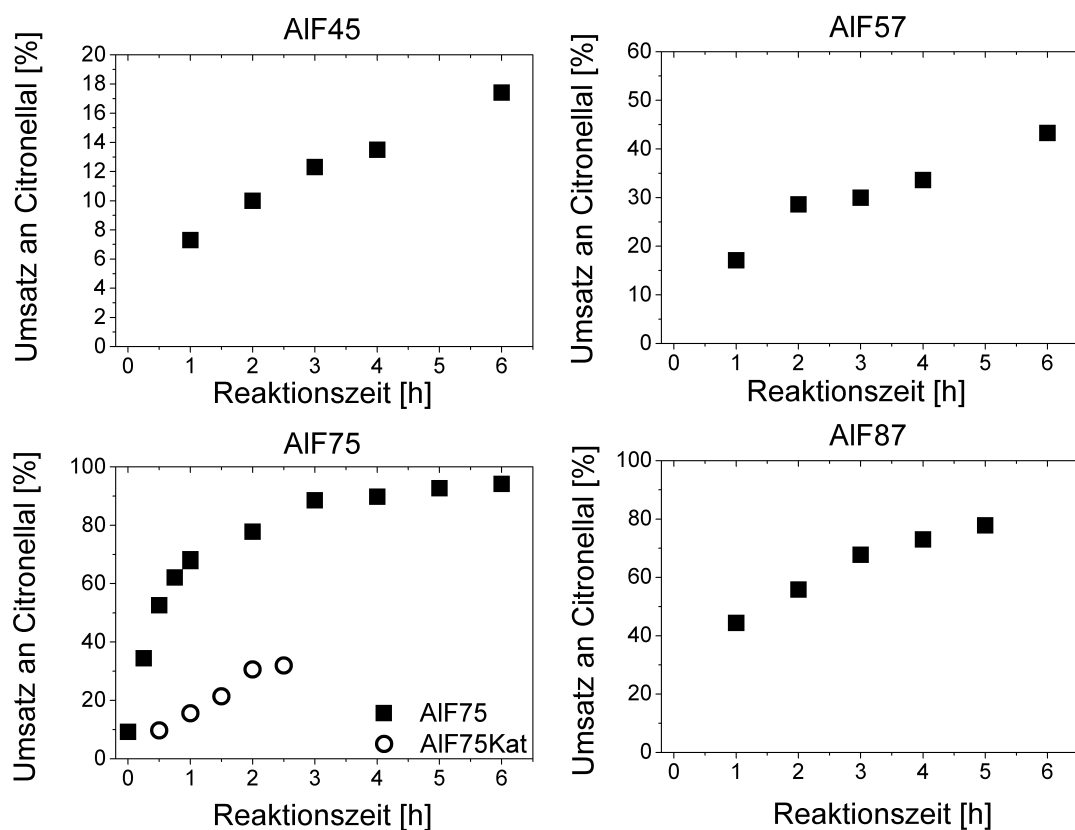


Abbildung 8.8: Umsätze an Citronellal zu verschiedenen Zeitpunkten nach dem Start der Reaktion von Citronellal zu Isopulegol für die vier Aluminiumhydroxidfluoride und für die Probe AIF75Kat (Kreise).

AIF75Kat wurde mit der Reaktionslösung vorbehandelt bevor sie für die Katalyse eingesetzt wurde.

Nach ca. einer Stunde sind alle hoch aktiven Zentren blockiert und die katalytische Aktivität der Katalysatoren wird stabil. Dies zeigt sich in konstanten TOFs bzw. in einem konstanten Anstieg des Umsatzes an Citronellal. Die verbliebenen sauren Zentren sind wirklich katalytisch aktiv und eine stabile Reaktionsphase ist erreicht.

Werden hohe Umsätze an Citronellal von über 90 % erreicht, fällt die TOF auf annähernd Null. Bei solch hohen Umsätzen ist wahrscheinlich nicht mehr die Konzentration an sauren Zentren geschwindigkeitsbestimmend für den Umsatz an Citronellal sondern die Diffusion der Edukte und Produkte in der Lösung. ^[99]

Für die Proben AlF45, AlF57 und AlF87 können die TOFs einfach aus den Umsätzen an Citronellal zu verschiedenen Zeitpunkten der Reaktion in der stabilen Reaktionsphase berechnet werden (Abbildung 8.8). Durch lineare Regression dieser Punkte wird die umgesetzte Menge an Citronellal pro Zeit ermittelt. Der Anstieg der linearen Regression entspricht dem prozentualen Umsatz an Citronellal pro Zeit. Dieser Wert wird mit der Menge an Citonellal, die am Anfang in der Reaktion vorhanden war multipliziert und auf die eingesetzte Masse an Katalysator normiert. Somit ergeben sich die TOFs als Menge an umgesetztem Citronellal pro Zeit und Katalysatormasse ($\text{mmol h}^{-1} \text{g}^{-1}$).

In der Probe AlF75 liegen nur wenige Messpunkte in der stabilen Reaktionsphase. Aus diesem Grund wurde diese Probe vor der eigentlichen katalytischen Testung mit der Reaktionslösung versetzt und bei 80 °C für zwei Stunden mit dieser vorbehandelt. Anschließend wurde diese erste Reaktionslösung abfiltriert, neue Reaktionslösung hinzugefügt und die Umsätze an Citronellal für den vorbehandelten Katalysator AlF75Kat zu verschiedenen Zeitpunkten der Reaktion detektiert. Aufgrund der Vorbehandlung konnte die erste Reaktionsphase mit sinkenden TOFs vermieden werden (siehe Abbildung 8.8 der Probe AlF75Kat).

Die gemessenen TOFs aller Proben sind in Abbildung 8.9 gezeigt, sie steigen vom AlF45 bis AlF75 und sinken wieder für AlF87.

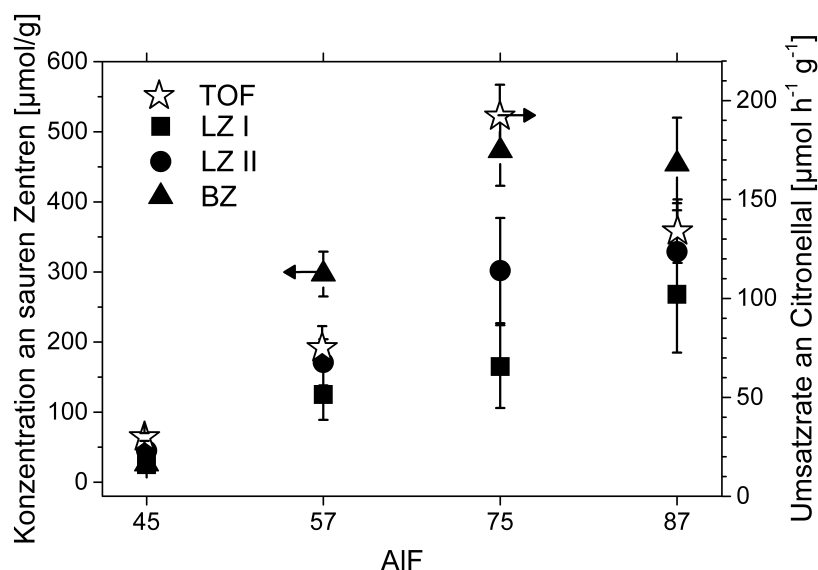


Abbildung 8.9: Vergleich der gemessenen Umsatzraten (TOFs) und den mittels ^{15}N -MAS-NMR bestimmten Konzentrationen der drei sauren Zentren in den Aluminiumhydroxidfluoriden (BZ: Brønsted-Zentren; LZ I und LZ II: Lewis-Zentren).

8.4.1 Vergleich der katalytischen Aktivität mit den Konzentrationen an sauren Zentren

Fuentes *et al.* ^[100] und Chuah *et al.* ^[101] folgerten in ihren Arbeiten, dass die Anzahl der verfügbaren Brønsted-Zentren ^[100] und die Anwesenheit von Lewis- neben Brønsted-Zentren ^[101] entscheidend für die Aktivität eines Katalysators in der Reaktion von Citronellal zu Isopulegol sind.

Daher wurden die Konzentrationen der drei mittels ^{15}N -MAS-NMR detektierten sauren Zentren mit den bestimmten TOFs verglichen. Von diesen drei sauren Zentren entspricht der Trend in den Konzentrationen der Brønsted-Zentren am ehesten dem Trend der TOFs in der Probenserie (Abbildung 8.9). Wie schon die Analyse der Vergiftung der Katalysatoren mit 2,6-Dimethylpyridin (Abschnitt 8.3), zeigt der ähnliche Trend in den Konzentrationen der Brønsted-Zentren und der TOFs, dass die Anzahl der Brønsted-Zentren eines Katalysators entscheidend für die katalytische Aktivität eines Katalysators in dieser Probenserie sind. Dies stimmt mit

den Ergebnissen von Fuentes *et al.* ^[100] überein. Der Umsatz an Citronellal hängt von der Anzahl der verfügbaren Brønsted-Zentren ab. Dies gilt wahrscheinlich solange ausreichende Lewis-Zentren in der Probe vorhanden sind.

8.5 Zusammenfassung

Für die Quantifizierung der sauren Zentren der Aluminiumhydroxidfluoride konnten drei Methoden eingesetzt werden; NH₃-TPD, ¹⁵N-MAS-NMR mit Pyridin und SVK mit Pyridin und 2,6-Dimethylpyridin. Die Anzahl der detektierten sauren Zentren mittels NH₃-TPD sowie ¹⁵N-MAS-NMR und SVK mit Pyridin lagen in der gleichen Größenordnung und zeigten den gleichen Trend innerhalb der Probenserie.

Obwohl die detektierten Konzentrationen saurer Zentren mittels NH₃-TPD denen mit den anderen beiden Methoden detektierten Konzentrationen gleichen, ist diese Methode nicht für die Quantifizierung saurer Zentren in diesen Proben geeignet. Der Grund dafür ist, dass die thermische Behandlung in den NH₃-TPD-Messungen zur teilweisen Umwandlung von Brønsted-Zentren in Lewis-Zentren führt und die Proben dadurch nicht mehr katalytisch aktiv sind. Mittels NH₃-TPD werden also die Zentren von katalytisch inaktiven Proben quantifiziert.

Der Vergleich der beiden anderen Methoden ¹⁵N-MAS-NMR und SVK zeigt zwei Vorteile der ¹⁵N-MAS-NMR-Spektroskopie bei der Quantifizierung saurer Zentren. Zum einen liefert die ¹⁵N-MAS-NMR-Spektroskopie verlässlichere quantitative Ergebnisse, der Fehler in den quantitativen Messungen ist bei den NMR-Messungen wesentlich kleiner gegenüber den SVK-Messungen und zum anderen kann die Art der sauren Zentren (Lewis oder Brønsted) bestimmt werden.

Weiterhin wurde die katalytische Aktivität der Aluminiumhydroxidfluoride bei der Umsetzung von Citronellal zu Isopulegol untersucht. Die bestimmten Umsatzraten an Citronellal zeigten eine Korrelation mit den Konzentrationen an Brønsted-Zentren. Demnach haben die Brønsted-Zentren einen

entscheidenden Einfluss für die Aktivität eines Katalysators. Die Konzentrationen an Brønsted-Zentren wurden zum einen mittels NMR-Spektroskopie und zum anderen durch Vergiftungsexperimente mit 2,6-Dimethylpyridin bestimmt. Mit 2,6-Dimethylpyridin konnten selektiv die Brønsted-Zentren der Aluminiumhydroxidfluoride vergiftet werden, da es keine Wechselwirkung mit den vorhandenen Lewis-Zentren zeigte.

9 Zusammenfassung & Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich mit der Quantifizierung von sauren Zentren auf der Oberfläche von festen Katalysatoren, die über den fluorolytischen Sol-Gel Prozess mit wässriger Flusssäure hergestellt wurden. Vier Methoden wurden für die Quantifizierung der Zentren getestet und miteinander verglichen.

Eine der am weitesten verbreiteten Methoden zur Quantifizierung saurer Zentren, die Temperatur-programmierte Desorption von Ammoniak (NH_3 -TPD), erwies sich als ungeeignet für die Quantifizierung in den untersuchten Katalysatoren, hydroxylierten Magnesiumfluoriden und Aluminiumhydroxidfluoriden. Zwar konnten Konzentrationen an sauren Zentren mittels NH_3 -TPD bestimmt werden, allerdings waren die bestimmten Konzentrationen systematisch zu klein. Der Gründe dafür, dass mittels NH_3 -TPD zu kleine Konzentrationen an sauren Zentren detektiert werden, ist die thermische Behandlung der Katalysatoren in den TPD-Messungen. Diese thermische Behandlung führt zu einem Partikelwachstum, wodurch saure Zentren verloren gehen, und zum anderen zur Dehydroxilierung der Proben, wodurch Brønsted-Zentren zerstört und teilweise in Lewis-Zentren umgewandelt werden. Durch den Verlust an sauren Zentren und im Besonderen der Brønsted-Zentren sinkt die katalytische Aktivität der Katalysatoren.

Eine weitere untersuchte Methode war die schrittweise Vergiftung des Katalysators (SVK). Diese Methode ermöglicht die Quantifizierung der sauren Zentren direkt in der katalysierten Reaktion. Dadurch werden direkte Rückschlüsse auf die katalytische Aktivität der Katalysatoren

möglich. So konnte mittels Vergiftung der Aluminiumhydroxidfluoride mit 2,6-Dimethylpyridin gezeigt werden, dass die Brønsted-Zentren entscheidend für die katalytische Aktivität dieser Verbindungen sind. Leider kann aus SVK-Messungen nicht direkt auf die Art der detektierten sauren Zentren, Lewis- oder Brønsted-Zentren, geschlossen werden. Daher sollten Messungen mittels SVK immer in Kombination mit anderen Methoden durchgeführt werden.

Quantifizierungsmethoden die zwischen verschiedenen Arten von sauren Zentren unterscheiden können, sind die Fourier-transformierte Infrarot-(FTIR-) und die kernmagnetische Resonanzspektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy, NMR-Spektroskopie).

Für die Quantifizierung von Lewis- und Brønsted-Zentren mittels FTIR-Spektroskopie ist die Bestimmung von molaren Extinktionskoeffizienten unerlässlich. Im Zuge dieser Arbeit wurde eine Methode zur Berechnung von molaren Extinktionskoeffizienten für Lewis- und Brønsted-Zentren formuliert. Diese Methode nutzt die Tatsache, dass die für die quantitative Bestimmung genutzten Banden des Pyridins an Lewis- und Brønsted-Zentren beide auf die gleiche Deformationsschwingung (ν_{19b} -Schwingung) des Pyridins zurückgehen.

Die vorliegende Arbeit zeigt jedoch, dass, trotz der einfacheren Bestimmung der molaren Extinktionskoeffizienten, quantitative Messungen mittels FTIR-Spektroskopie schwierig bleiben. So hingen die berechneten Extinktionskoeffizienten und Konzentrationen an sauren Zentren stark von den experimentellen Bedingungen ab. Am Beispiel der hydroxylierten Magnesiumfluoride wurde gezeigt, dass es durch das Mörsern der Proben zu einem Anstieg in der Größe der gemessenen molaren Extinktionskoeffizienten kommt. Der Grund dafür ist wahrscheinlich, dass durch das Mörsern die Partikelgröße in den Proben abnimmt. Zudem ist ein Teil der Zentren offenbar nur in gemörserten Proben zugänglich für das gasförmig adsorbierte Pyridin. Ein weiterer Nachteil quantitativer FTIR-Messungen war, dass Brønsted-Zentren meist nur bei erhöhter Adsorptionstemperatur detektiert wurden.

In den Aluminiumhydroxidfluoriden konnten keine quantitativen FTIR-Messungen durchgeführt werden, da sich das Adsorptionsverhalten des Pyridins deutlich von jenem Adsorptionsverhalten unterschied, welches in der Theorie für quantitative Messungen angenommen wird.

Die verlässlichste aller verwendeten Methoden zur Quantifizierung saurer Zentren, in dem Sinne, dass alle für Pyridin zugänglichen sauren Zentren detektiert werden, war die in dieser Arbeit entwickelte Methode mittels ^{15}N -MAS-NMR-Spektroskopie. Mittels ^{15}N -MAS-NMR kann zwischen Pyridin in verschiedenen Adsorptionzuständen, Pyridin an unterschiedlichen sauren Zentren (Lewis- und Brønsted-Zentren) sowie Pyridin an unterschiedlich stark sauren Lewis-Zentren unterschieden werden. Die entwickelte Methode beruht auf zeitoptimierten Messungen von quantitativen ^{15}N -MAS-NMR-Spektren von adsorbiertem Pyridin. Zur Zeitoptimierung wurden die Messungen der ^{15}N -Einzelpuls-MAS-NMR-Spektren mit optimalem Signal/Rausch-Verhältnis, daher mit kurzen Pulswiederholzeiten, durchgeführt. Aufgrund der kurzen Pulswiederholzeiten müssen die Signalfächen der detektierten Signale allerdings bezüglich ihrer T_1 -Relaxation korrigiert werden. Um die T_1 -Zeiten der in den Spektren auftretenden Signale zu bestimmen, wurde die Methode von Torchia (siehe Abschnitt 3.4) verwendet.

Bei der Entwicklung der Quantifizierungsmethode mittels ^{15}N -MAS-NMR zeigte sich, dass in quantitativen ^{15}N -Einzelpuls-MAS-NMR-Spektren starkes Acoustic ringing auftritt. Acoustic ringing erschwert die Phasen- und Basislinienkorrektur der Spektren und führt daher zu Fehlern bei der Quantifizierung. Daher war eine weitere Zielstellung der durchgeführten Arbeit die Entwicklung einer Methode zur Minimierung des Acoustic ringings in Einzelpuls-Spektren. Die entwickelte Methode wurde EASY-Methode (Elimination of Artifacts in NMR Spectroscopy; zu Deutsch: Beseitigung von Artefakten in der NMR-Spektroskopie) genannt und basiert auf zwei schnell aufeinander folgenden Messungen eines Spektrums. Mittels der EASY-Methode kann das Acoustic ringing um einen Faktor von bis zu drei Zehnerpotenzen unterdrückt werden.

In der Literatur ^[20–24] wird zudem ein Austausch zwischen Pyridinmolekülen in unterschiedlichen Adsorptionszuständen diskutiert. Daher wurde die Beweglichkeit von Pyridin auf der schwach sauren Oberfläche eines hydroxylierten Magnesiumfluorids untersucht. Diese Messungen zeigten, dass ein Austausch zwischen Pyridinmolekülen in verschiedenen Adsorptionszuständen stattfinden kann. Dieser Austausch ist jedoch langsam gegenüber der NMR-Zeitskala und stellt somit kein Problem für quantitative ¹⁵N-MAS-NMR-Messungen dar.

Die Quantifizierung saurer Zentren mittels ¹⁵N-MAS-NMR-Spektroskopie ist somit eine verlässliche Methode bei der zwischen Pyridin adsorbiert an saure Lewis- und Brønsted-Zentren und Pyridin in anderen Adsorptionszuständen unterschieden werden kann. Die Interpretation der Spektren bedarf aber einiger Erfahrung, da langsame Austauschprozesse zwischen Pyridinmolekülen in unterschiedlichen Adsorptionszuständen auftreten können und Signale von Pyridin in unterschiedlichen Adsorptionszuständen überlagern können.

In den ¹⁵N-MAS-NMR-Spektren von Pyridin adsorbiert an Aluminiumhydroxidfluorid konnten verschieden stark saure Lewis-Zentren unterschieden werden. Über die chemische Verschiebung des Pyridins in ¹⁵N-MAS-NMR-Spektren könnten also Aussagen über die Säurestärke vorhandener Lewis-Zentren möglich sein. In künftigen Arbeiten könnten kristalline Verbindungen, die Pyridin an einem Metallzentrum enthalten, mittels ¹⁵N-MAS-NMR-Spektroskopie untersucht werden. Die ¹⁵N chemische Verschiebung in den gemessenen Spektren und der aus Kristallstrukturanalysen ermittelte Pyridinstickstoff-Metall-Abstand könnten eine Korrelation zwischen der Verschiebung des Pyridinsignals in ¹⁵N-MAS-NMR-Spektren und der Säurestärke der Lewis-Zentren einer Verbindung ermöglichen.

Neben der Quantifizierung der sauren Zentren wurde in dieser Arbeit ebenfalls die katalytische Aktivität der Aluminiumhydroxidfluoride näher untersucht. Dazu wurden die Umsatzraten an Citronellal in der Reaktion

zu Isopulegol bestimmt. Durch den Vergleich der Umsatzraten an Citronellal mit den mittels ^{15}N -MAS-NMR bestimmten Konzentrationen an sauren Zentren und den Vergiftungsversuchen mit 2,6-Dimethylpyridin konnte gezeigt werden, dass die Konzentration an Brønsted-Zentren entscheidend für die Aktivität eines Aluminiumhydroxidfluorids in der Reaktion von Citronellal ist.

Die im Zuge dieser Arbeit entwickelte zeitoptimierte Methode zur Quantifizierung saurer Zentren mittels ^{15}N -MAS-NMR ist hervorragend geeignet, um die katalytische Aktivität verschiedenster fester Katalysatoren zu untersuchen. Mittels ^{15}N -MAS-NMR-Spektroskopie von adsorbiertem Pyridin kann zwischen Pyridin in verschiedenen Adsorptionzuständen, Pyridin an unterschiedlichen sauren Zentren (Lewis- und Brønsted-Zentren) sowie Pyridin an unterschiedlich stark sauren Lewis-Zentren unterschieden werden. Zudem können die sauren Zentren eines Katalysators quantifiziert werden ohne dass es zu strukturellen Änderungen des Katalysators kommt. Diese Informationen können helfen, die katalytische Aktivität eines festen Katalysators besser zu verstehen. Zusätzlich zu den Messungen mittels ^{15}N -MAS-NMR können SVK-Messungen genutzt werden, um gezielt bestimmte Arten von Zentren zu blockieren und aufgestellte Hypothesen über die katalytische Aktivität untersuchter Katalysatoren zu überprüfen.

10 Experimenteller Teil

10.1 Synthese

Alle Synthesen wurden, um ungewollte Reaktionen mit Sauerstoff oder Wasser aus der Luft zu vermeiden, unter Schlenk-Bedingungen durchgeführt. Das für die Synthese der hydroxylierten Magnesiumfluoride verwendete Methanol wurde vor der Verwendung über Magnesium vorgetrocknet. Pyridin (nicht ^{15}N markiert) und 2,6-Dimethylpyridin wurden vor der Verwendung getrocknet, indem sie über Kaliumhydroxid erhitzt und langsam abdestilliert wurden. Alle weiteren Chemikalien wurden ohne weitere Vorbehandlung verwendet.

10.1.1 Synthese der Aluminiumhydroxidfluoride

7,3 g (36 mmol) $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ wurden in 150 mL Tetrahydrofuran (THF) gelöst und unter kräftigem Rühren mit wässriger Flusssäure (3 eq. HF) unterschiedlicher Konzentration versetzt. Die Konzentration der Flusssäure wurde vorher mittels Titration gegen Natriumhydroxid bestimmt. Es entstanden gut rührbare Sole mit erhöhter Viskosität. Nach einer Alterungszeit von fünfzehn bis zwanzig Stunden wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck abdestilliert und die Gele anschließend bei 150°C für 2 h getrocknet. Die erhaltenen Xerogele wurden in eine Glovebox überführt und dort gelagert.

10.1.2 Synthese der hydroxylierten Magnesiumfluoride

Elementares Magnesium (3,04 g 125 mmol) wurde bei Raumtemperatur unter Rühren in 250 mL Methanol gelöst. Nachdem das Magnesium vollständig gelöst war, wurde die entsprechende Menge wässrige Flusssäure hinzuge tropft (Verhältniss F:Mg = 2). Die verschiedenen hydroxylierten Magnesiumfluoride wurden durch Verwendung von Flusssäuren unterschiedlicher Konzentration hergestellt. Die Konzentration der Flusssäure wurde vorher mittels Titration gegen Natriumhydroxid bestimmt. Die entstandenen Sole wurden unter starkem Rühren für fünfzehn bis zwanzig Stunden bei Raumtemperatur gealtert. Anschließend wurden flüchtige Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und die Xerogele bei 200 °C für zwei Stunden getrocknet.

10.2 Analytische Methoden

10.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Die in dieser Arbeit aufgenommenen Röntgenpulverdiffraktogramme wurden an dem Diffraktometer XRD 3003 TT (Seifert, Freiburg, Deutschland) angefertigt.

10.2.2 Stickstoff-Sorptionsisothermen

Die Aufnahme der Adsorptions- und Desorptionsisothermen von N₂ bei -196 °C erfolgte mit einem ASAP2020 (Micromeritics GmbH, Aachen, Deutschland). Vor der Messung wurden die Proben für fünfzehn bis zwanzig Stunden bei vermindertem Druck (10^{-5} - 10^{-6} mbar) getrocknet.

10.2.3 Temperatur-programmierte Desorption

Die Temperatur-programmierte Desorption von Ammoniak und Pyridin wurde in einem Quarz-Strömungsreaktor in einem Temperaturbereich

von 80°C bis 300°C (NH₃) beziehungsweise 500°C (Pyridin) durchgeführt. Vor jeder Messung wurde die Probe entsprechend der zu erreichenden maximalen Temperatur ausgeheizt. Die Desorption wurde mittels FTIR-Spektroskopie (FTIR-System 2000 der Fa. Perkin Elmer) mit 3 Scans pro Minute und einer Auflösung von 4 cm⁻¹ verfolgt. Das TPD-Profil wurde anhand der Schwingungsbande von Ammoniak bei 930 cm⁻¹ und Pyridin bei 1436 cm⁻¹ ermittelt. Die desorbierte Menge Ammoniak wurde in einem Überschuss an 0,1 N Schwefelsäure aufgenommen und durch Rücktitration mit NaOH bestimmt.

10.2.4 FTIR-Spektroskopie

Die in dieser Arbeit gezeigten FTIR-Spektren wurden bei Raumtemperatur oder 150 °C in Transmission (64 Scans), mit einer Auflösung von 4 cm⁻¹, in einem Bereich zwischen 4000 und 400 cm⁻¹ gemessen. Bei dem verwendeten Spektrometer handelte es sich um ein Nicolet iS10 FT-IR Spektrometer (Thermo Fisher Scientific, Inc., Massachusetts, USA). Die Spektren wurden mit der Software Omnic 8.1 ausgewertet.

Die FTIR-Experimente mit schrittweiser Adsorption von Pyridin wurden an selbsttragenden Tabletten durchgeführt. Dafür wurden 10-30 mg einer Probe für zweimal eine Minute bei 1 t/cm² in selbsttragende Tabletten mit einer Fläche von ca. 1,3 cm² gepresst. Die so hergestellten Tabletten wurden in einer Quarzzelle mit KBr-Fenstern platziert. Ein beweglicher Quarz-Probenträger ermöglichte es, die Probentabletten im IR-Strahl auszurichten und sie in den oberen Teil der Quarzzelle zu verschieben. In diesem oberen Teil der Quarzzelle befand sich ein Ofen mit dem die Tabletten ausgeheizt werden konnten. Für die thermische Aktivierung der Proben und die Desorption schwach adsorbierter Sondenmoleküle war die Quarzzelle mit einer Turbomolekularpumpe (10⁻⁵-10⁻⁶ mbar) verbunden. Die Proben wurden in der evakuierten Quarzzelle bei einer Temperatur von 150 °C (Aluminiumhydroxidfluoride) bzw. 200 °C (hydroxylierte Magnesiumfluoride) für 2 h aktiviert.

Die Quarzzelle war zudem mit einem kalibrierten Volumen (1,61 mL) verbunden über welches die Adsorption bekannter Mengen an Sondenmolekülen möglich war. Durch Einstellen eines bestimmten Partialdrucks an Sondenmolekül (0,1-20 mbar) bei Raumtemperatur konnte die Menge an Sondenmolekülen variiert werden. Die Menge an adsorbierten Sondenmolekülen wurde über das ideale Gasgesetz berechnet.

Nach der schrittweisen Adsorption des Sondenmoleküls wurden die Proben für 10 min bei 5 mbar mit Sondenmolekül gesättigt. Anschließend wurden schwach adsorbierte Sondenmoleküle bei erhöhter oder Raumtemperatur für 30 min bei vermindertem Druck (10^{-5} - 10^{-6} mbar) von den Proben desorbiert.

Bei den meisten in dieser Arbeit gezeigten Spektren handelt es sich um Differenzspektren. Bei diesen Differenzspektren wurde das FTIR-Spektrum der ausgeheizten Probe, an die noch keine Sondenmoleküle adsorbiert wurden, von den FTIR-Spektren nach der Adsorption der Sondenmoleküle subtrahiert.

10.2.5 NMR-Spektroskopie

Für die NMR-Messungen der hydroxylierten Magnesiumfluoride wurden 600 mg einer Probe in einem Schleckgefäß eingewogen und für 2 h bei 200 °C und 10^{-3} mbar ausgeheizt. Anschließend wurde ^{15}N markiertes Pyridin (^{15}N -Anreicherung 98 %) im Überschuss (30 μL 367 μmol) zu den Proben getropft und das Pulver für 60 min bei 150 °C gerührt, um das Pyridin homogen zu verteilen. Im Anschluss wurde die Probe bei Raumtemperatur oder 150 °C für eine Stunde evakuiert. Um den Kontakt der Probe mit Wasser zu vermeiden, wurden die Rotoren für die Festkörper-NMR-Experimente in einer Glovebox befüllt. Die Rotoren wurden mit einer Mischung aus 400 mg Probe und 50 mg Ammoniumchlorid (^{15}N -Anreicherung lag dabei zwischen 0.37 und 10 %) befüllt.

Für die NMR-Messungen der Aluminiumhydroxidfluoride wurden 400 mg einer Probe in einem Schleckgefäß eingewogen und für 2 h bei 150 °C und 10^{-3} mbar ausgeheizt. ^{15}N markiertes Pyridin (^{15}N -Anreicherung 98 %)

wurde anschließend über die Gasphase bei Raumtemperatur und leicht vermindertem Druck für eine Stunde an die Probe adsorbiert. Daraufhin wurde die Probe für eine Stunde evakuiert (10^{-3} mbar), um schwach adsorbiertes Pyridin zu entfernen. Um den Kontakt der Probe mit Wasser zu vermeiden, wurden die Rotoren für die Festkörper-NMR-Experimente in einer Glovebox befüllt. Die Rotoren wurden mit einer Mischung aus 250 mg Probe und 40 mg Ammoniumchlorid (^{15}N -Anreicherung 7 %) befüllt.

Die Festkörper-NMR-Messungen wurden an einem Avance 600 Spektrometer (Bruker, Massachusetts, USA) mit einer Magnetfeldstärke von 14,1 T in 7 mm MAS-Rotoren bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Proben wurden mit einer Frequenz von 6 bis 6,5 kHz um den magischen Winkel rotiert, dabei kam es zu einer Erwärmung der Probe um ca. 5 K. Zur Auswertung und Simulation der Spektren wurden TopSpin 2.1 (und 3.0) und Dmfit^[80] verwendet.

In ^{15}N -EASY-Experimenten lag die Pulslänge eines 90° -Pulses bei etwa 6,2 μs und die Pulswiederholzeit entsprach mindestens einer T_1 des Signals mit dem größten T_1 -Wert. Zur Entkopplung der Protonen wurde in allen Spektren die TPPM-Sequenz (15° **T**wo **P**ulse **P**hase **M**odulation sequence) verwendet.^[102] Die ^{15}N chemischen Verschiebungen (δ) beziehen sich auf Nitromethan (CH_3NO_2) als primären Standard und wurden gegen Ammoniumchlorid (NH_4Cl) als sekundären Standard referenziert (Verschiebung NH_4Cl ; $\delta = -341$ ppm).^[103]

Für die Aufnahme von Torchia-Spektren lag die Pulslänge eines ^1H 90° -Pulses bei 6,5 μs , die Kontaktzeit bei 2 ms und die Pulswiederholzeit bei 3 s. Die Stärke des ^{15}N spin lock-Feldes wurde konstant gehalten, während die Stärke des ^1H spin lock-Feldes in der Kontaktzeit auf 50 % reduziert wurde.

10.3 Katalyse und SVK

10.3.1 Xylose zu Furfural

Die hydroxylierten Magnesiumfluoride wurden als Katalysatoren für die Dehydratisierungsreaktion von Xylose zu Furfural eingesetzt. Die Reaktion wurde in einem geschlossenen Reaktor für fünf Stunden bei 150 °C und einem Druck von 10 bar durchgeführt. Die Reaktionsmischung bestand aus 0,12 g Katalysator, 10 mL Wasser und 0,2 g Xylose sowie für die SVK einer bestimmten Menge Pyridin. Nach der Reaktion wurde die Reaktionsmischung mit Eiswasser gekühlt und verdünnt.

Die Produkte wurden mittels HPLC an einer Zorbax SB-C18 Säule (3,5 µm, 3,0 x 150 mm) bei 35 °C mit Wasser als Eluent (1 mL/min) getrennt. Xylose und Furfural wurden mittels 1260 Infinity Modules (Agilent Technologies, Kalifornien, USA) quantifiziert. Nebenprodukte wurden mittels GC-MS (6890 GC and 5973-Mass Selective Detector (Agilent)) analysiert.

10.3.2 Citronellal zu Isopulegol

Für die Zyklisierungsreaktion von Citronellal zu Isopulegol wurden 20 mg (0,2 mmol) eines Aluminiumhydroxidfluorids in ein Zentrifugenröhrchen eingewogen und für zwei Stunden bei 150 °C und 10^{-3} mbar ausgeheizt. Nach Zugabe der frisch hergestellten Eduktlösung (3 mL Toluol, 0,3 mL (1,6 mmol) Citronellal, 0,15 mL Undecan) und einer bestimmten Menge Pyridin bzw. 2,6-Dimethylpyridin für die SVK wurde die Reaktion für sechs Stunden bei 80 °C und 600 rpm im Thermomixer (Eppendorf Thermomixer comfort) durchgeführt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und mittels Spritzenfilter vom Katalysator separiert.

Die gaschromatographische Analyse der Katalyseprodukte erfolgte mit einem GC-2010 Gaschromatographen (Shimadzu, Kyoto, Japan) und der Software GCsolution. Die Auftrennung der Substanzen erfolgte an einer HP-1 Säule (100 m x 0,25 mm x 0,5 µm) mit Stickstoff als Trägergas und dem in Tabelle 10.1 angegebenen Chromatographieprogramm.

Tabelle 10.1: Parameter des für die Trennung der Reaktionsprodukte des Citronellal verwendeten Gaschromatographieprogramms.

Parameter	
Injektor	300 °C, Linear Velocity 18.3 cm/s, Total Flow 190.8 mL/min, Column Flow 0.93 mL/min, Purge Flow 3.0 mL/min, Split Ratio 200.0, Injektionsvolumen 0.5 µL
Temperaturprogramm	120 °C 50 min, 270 °C Heizrate 15 °C/min, 270 °C 5 min, Gesamtlänge 65 min
Detektor (FID)	350 °C, Makeup Flow 30.0 mL/min N ₂ /Air, H ₂ Flow 40.0 mL/min, Air Flow 400 mL/min

Für die Auswertung der GC-Messungen wurde Undecan als interner Standard verwendet. Die Empfindlichkeit des FID-Detektors wurde für alle untersuchten Substanzen als gleich angenommen, da die Anzahl der Kohlenstoffatome ebenfalls in allen untersuchten Substanzen gleich ist.

Die Zuordnung der einzelnen Peaks nach der Trennung mittels GC erfolgte bereits in vorhergegangenen Arbeiten durch Vergleich mit Referenzsubstanzen und NMR-Spektroskopie. ^[104]

10.4 Verwendete Chemikalien

10.4.1 Gase

Argon	Air Liquide, 99,999%
Flourwasserstoff	Solvay Flour
Stickstoff	Air Liquide, 99,999%
Wasserstoff	Air Liquide, 99,999%
Ammoniak	Messer, 99,98%

10.4.2 Flüssigkeiten

Citronellal	Acros, 93%
Flusssäure 40%	Fluka
Flusssäure 75%	Aldrich
Tetrahydrofuran	ABCR, 99%
Methanol	Aldrich, 99%
Undecan	Aldrich, 99%
Pyridin	Fluka, 99,8%
2,6-Dimethylpyridin	Fluka, 96%
¹⁵ N-Pyridin	Cambridge Isotope Laboratories, 15N 98%

10.4.3 Feststoffe

Kaliumhydroxid	Aldrich, 85%
Aluminiumtri- isopropoxid	Aldrich, 98%
Magnesium	Aldrich, Hackspäne, 99,98%
Ammoniumchlorid	Aldrich, 99,99%
¹⁵ N-Ammonium- chlorid	VEB Berlin-Chemie, 15N 98%

Literaturverzeichnis

- (1) Corma, A.; García, H. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4307–4366, DOI: [10.1021/cr030680z](https://doi.org/10.1021/cr030680z).
- (2) Clark, J. H. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 791–797, DOI: [10.1021/ar010072a](https://doi.org/10.1021/ar010072a).
- (3) Rao, L. *Reson.* **2007**, *12*, 30–36, DOI: [10.1007/s12045-007-0102-6](https://doi.org/10.1007/s12045-007-0102-6).
- (4) Stosiek, C.; Scholz, G.; Eltanany, G.; Bertram, R.; Kemnitz, E. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5687–5697, DOI: [10.1021/cm801236v](https://doi.org/10.1021/cm801236v).
- (5) Stosiek, C.; Scholz, G.; Schroeder, S. L. M.; Kemnitz, E. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2347–2356, DOI: [10.1021/cm903573a](https://doi.org/10.1021/cm903573a).
- (6) Wuttke, S.; Coman, S.; Scholz, G.; Kirmse, H.; Vimont, A.; Daturi, M.; Schroeder, S.; Kemnitz, E. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11488–11499, DOI: [10.1002/chem.200801702](https://doi.org/10.1002/chem.200801702).
- (7) Suryanarayanan, R.; Wiedmann, T. S. *Pharm. Res.* **1990**, *7*, 184–187, DOI: [10.1023/A:1015889021145](https://doi.org/10.1023/A:1015889021145).
- (8) Sanchez, S.; Ziarelli, F.; Viel, S.; Delaurent, C.; Caldarelli, S. *J. Pharmaceut. Biomed.* **2008**, *47*, 683–687, DOI: [10.1016/j.jpba.2008.03.030](https://doi.org/10.1016/j.jpba.2008.03.030).
- (9) Wawer, I. in *NMR Spectroscopy in Pharmaceutical Analysis*, Holzgrabe, U., Wawer, I., Diehl, B., Hrsg.; Elsevier: Amsterdam, 2008, S. 63–82, DOI: [10.1016/B978-0-444-53173-5.00003-2](https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53173-5.00003-2).
- (10) Malz, F.; Jancke, H. *J. Pharmaceut. Biomed.* **2005**, *38*, 813–823, DOI: [10.1016/j.jpba.2005.01.043](https://doi.org/10.1016/j.jpba.2005.01.043).
- (11) Malz, F. in *NMR Spectroscopy in Pharmaceutical Analysis*, Holzgrabe, U., Wawer, I., Diehl, B., Hrsg.; Elsevier: Amsterdam, 2008, S. 43–62, DOI: [10.1016/B978-0-444-53173-5.00002-0](https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53173-5.00002-0).
- (12) Emeis, C. A. *J. Catal.* **1993**, *141*, 347–354, DOI: [10.1006/jcat.1993.1145](https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1145).

- (13) Pieta, I. S.; Ishaq, M.; Wells, R. P. K.; Anderson, J. A. *Appl. Catal., A* **2010**, *390*, 127–134, DOI: [10.1016/j.apcata.2010.10.001](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.10.001).
- (14) Selli, E.; Forni, L. *Micropor. Mesopor. Mat.* **1999**, *31*, 129–140, DOI: [10.1016/S1387-1811\(99\)00063-3](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00063-3).
- (15) Thibault-Starzyk, F.; Gil, B.; Aiello, S.; Chevreau, T.; Gilson, J.-P. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2004**, *67*, 107–112, DOI: [10.1016/j.micromeso.2003.10.016](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2003.10.016).
- (16) Vimont, A.; Lavalley, J.-C.; Francke, L.; Demourgues, A.; Tressaud, A.; Daturi, M. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 3246–3255, DOI: [10.1021/jp036496z](https://doi.org/10.1021/jp036496z).
- (17) Majors, P. D.; Ellis, P. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1648–1653, DOI: [10.1021/ja00240a008](https://doi.org/10.1021/ja00240a008).
- (18) Haw, J. F.; Chuang, I. S.; Hawkins, B. L.; Maciel, G. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7206–7207, DOI: [10.1021/ja00362a051](https://doi.org/10.1021/ja00362a051).
- (19) Haw, J. F.; Zhang, J.; Shimizu, K.; Venkatraman, T. N.; Luigi, D.-P.; Song, W.; Barich, D. H.; Nicholas, J. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12561–12570, DOI: [10.1021/ja0027721](https://doi.org/10.1021/ja0027721).
- (20) Gurinov, A. A.; Rozhkova, Y. A.; Zukal, A.; Čejka, J.; Shenderovich, I. G. *Langmuir* **2011**, *27*, 12115–12123, DOI: [10.1021/la2017566](https://doi.org/10.1021/la2017566).
- (21) Ripmeester, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2925–2927, DOI: [10.1021/ja00347a083](https://doi.org/10.1021/ja00347a083).
- (22) Shenderovich, I. G.; Buntkowsky, G.; Schreiber, A.; Gedat, E.; Sharif, S.; Albrecht, J.; Golubev, N. S.; Findenegg, G. H.; Limbach, H.-H. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 11924–11939, DOI: [10.1021/jp0349740](https://doi.org/10.1021/jp0349740).
- (23) Michel, D.; Germanus, A.; Pfeifer, H. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1982**, *78*, 237–254, DOI: [10.1039/F19827800237](https://doi.org/10.1039/F19827800237).
- (24) Maciel, G. E.; Haw, J. F.; Chuang, I. S.; Hawkins, B. L.; Early, T. A.; McKay, D. R.; Petrakis, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5529–5535, DOI: [10.1021/ja00355a001](https://doi.org/10.1021/ja00355a001).
- (25) Farneth, W. E.; Gorte, R. J. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 615–635, DOI: [10.1021/cr00035a007](https://doi.org/10.1021/cr00035a007).
- (26) Gorte, R. J. *Catal. Lett.* **1999**, *62*, 1–13, DOI: [10.1023/A:1019010013989](https://doi.org/10.1023/A:1019010013989).

- (27) Niwa, M.; Katada, N. *The Chemical Record* **2013**, *13*, 432–455, DOI: [10.1002/tcr.201300009](https://doi.org/10.1002/tcr.201300009).
- (28) Juskelis, M. V.; Slanga, J. P.; Roberie, T. G.; Peters, A. W. *J. Catal.* **1992**, *138*, 391–394, DOI: [10.1016/0021-9517\(92\)90032-D](https://doi.org/10.1016/0021-9517(92)90032-D).
- (29) Kofke, T. J. G.; Gorte, R. J.; Farneth, W. E. *J. Catal.* **1988**, *114*, 34–45, DOI: [10.1016/0021-9517\(88\)90006-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(88)90006-1).
- (30) Kresnawahjuesa, O.; Gorte, R. J.; Oliveira, D. d.; Lau, L. Y. *Catal. Lett.* **2002**, *82*, 155–160, DOI: [10.1023/A:1020514911456](https://doi.org/10.1023/A:1020514911456).
- (31) Rudham, R.; Spiers, A. I. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93*, 1445–1448, DOI: [10.1039/A607615G](https://doi.org/10.1039/A607615G).
- (32) Danforth, J. D. *J. Phys. Chem.* **1954**, *58*, 1030–1033, DOI: [10.1021/j150521a023](https://doi.org/10.1021/j150521a023).
- (33) Hornstein, B. J.; Aiken, J. D.; Finke, R. G. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1625–1638, DOI: [10.1021/ic010920y](https://doi.org/10.1021/ic010920y).
- (34) Lin, Y.; Finke, R. G. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4891–4910, DOI: [10.1021/ic00100a012](https://doi.org/10.1021/ic00100a012).
- (35) Hemmann, F.; Agirrezabal-Telleria, I.; Kemnitz, E.; Jäger, C. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 14710–14716, DOI: [10.1021/jp405213x](https://doi.org/10.1021/jp405213x).
- (36) Rosenberg, D. J.; Anderson, J. A. *Catal. Lett.* **2004**, *94*, 109–113, DOI: [10.1023/B:CATL.0000019339.91894.6e](https://doi.org/10.1023/B:CATL.0000019339.91894.6e).
- (37) Rosenberg, D. J.; Bachiller-Baeza, B.; Dines, T. J.; Anderson, J. A. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6526–6534, DOI: [10.1021/jp034190m](https://doi.org/10.1021/jp034190m).
- (38) Hemmann, F.; Scholz, G.; Scheurell, K.; Kemnitz, E.; Jaeger, C. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 10580–10585, DOI: [10.1021/jp212045w](https://doi.org/10.1021/jp212045w).
- (39) Dambournet, D.; Leclerc, H.; Vimont, A.; Lavalley, J.-C.; Nickkho-Amiry, M.; Daturi, M.; Winfield, J. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 1369–1379, DOI: [10.1039/B811691A](https://doi.org/10.1039/B811691A).
- (40) Morterra, C.; Cerrato, G.; Cuzzato, P.; Masiero, A.; Padovan, M. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, *88*, 2239–2250, DOI: [10.1039/FT9928802239](https://doi.org/10.1039/FT9928802239).
- (41) Diehl, B. W.; Malz, F.; Holzgrabe, U. *Spectrosc. Eur.* **2007**, *19*, 15–19.

- (42) Nelson, B. N.; Schieber, L. J.; Barich, D. H.; Lubach, J. W.; Offerdahl, T. J.; Lewis, D. H.; Heinrich, J. P.; Munson, E. J. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2006**, *29*, 204–213, DOI: [10.1016/j.ssnmr.2005.08.006](https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2005.08.006).
- (43) Brunner, E.; Pfeifer, H. in *Acidity and Basicity*; Molecular Sieves 6; Springer Berlin Heidelberg: 2008, S. 1–43, DOI: [10.1007/3829_2007_016](https://doi.org/10.1007/3829_2007_016).
- (44) Wang, Z.; Heising, J. M.; Clearfield, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10375–10383, DOI: [10.1021/ja030226c](https://doi.org/10.1021/ja030226c).
- (45) Pines, A.; Gibby, M. G.; Waugh, J. S. *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 569–590, DOI: [10.1063/1.1680061](https://doi.org/10.1063/1.1680061).
- (46) Schaefer, J.; Stejskal, E. O. *J. Magn. Reson. (1969)* **1974**, *15*, 173–176, DOI: [10.1016/0022-2364\(74\)90189-9](https://doi.org/10.1016/0022-2364(74)90189-9).
- (47) Facey, G. University of Ottawa NMR Facility Blog: Acoustic Ringing., <http://u-of-o-nmr-facility.blogspot.de/2008/05/acoustic-ringing.html> (besucht am 15.09.2014).
- (48) Jaeger, C.; Hemmann, F. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2014**, *57â58*, 22–28, DOI: [10.1016/j.ssnmr.2013.11.002](https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2013.11.002).
- (49) Jaeger, C.; Hemmann, F. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* DOI: [10.1016/j.ssnmr.2014.08.001](https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2014.08.001).
- (50) Gerothanassis, I. P. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1987**, *19*, 267–329, DOI: [10.1016/0079-6565\(87\)80005-5](https://doi.org/10.1016/0079-6565(87)80005-5).
- (51) Cory, D. G.; Ritchey, W. M. *J. Magn. Reson. (1969)* **1988**, *80*, 128–132, DOI: [10.1016/0022-2364\(88\)90064-9](https://doi.org/10.1016/0022-2364(88)90064-9).
- (52) Chen, Q.; Hou, S. S.; Schmidt-Rohr, K. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2004**, *26*, 11–15, DOI: [10.1016/j.ssnmr.2003.08.002](https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2003.08.002).
- (53) Odedra, S.; Wimperis, S. *J. Magn. Reson.* **2012**, *221*, 41–50, DOI: [10.1016/j.jmr.2012.05.010](https://doi.org/10.1016/j.jmr.2012.05.010).
- (54) Torchia, D. A. *J. Magn. Reson. (1969)* **1978**, *30*, 613–616, DOI: [10.1016/0022-2364\(78\)90288-3](https://doi.org/10.1016/0022-2364(78)90288-3).
- (55) Jiang, Y.; Huang, J.; Dai, W.; Hunger, M. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **2011**, *39*, 116–141, DOI: [10.1016/j.ssnmr.2011.03.007](https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2011.03.007).

- (56) Cardona-Martinez, N.; Dumesic, J. A. in *Advances in Catalysis*, D.D. Eley, H. P. a. P. B. W., Hrsg.; Academic Press: 1992; Bd. Volume 38, S. 149–244, DOI: [10.1016/S0360-0564\(08\)60007-3](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60007-3).
- (57) Borade, R.; Sayari, A.; Adnot, A.; Kaliaguine, S. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5989–5994, DOI: [10.1021/j100378a068](https://doi.org/10.1021/j100378a068).
- (58) Parrillo, D. J.; Lee, C.; Gorte, R. J. *Appl. Catal., A* **1994**, *110*, 67–74, DOI: [10.1016/0926-860X\(94\)80106-1](https://doi.org/10.1016/0926-860X(94)80106-1).
- (59) Chen, D.; Sharma, S.; Cardona-Martinez, N.; Dumesic, J. A.; Bell, V. A.; Hodge, G. D.; Madon, R. J. *J. Catal.* **1992**, *136*, 392–402, DOI: [10.1016/0021-9517\(92\)90070-X](https://doi.org/10.1016/0021-9517(92)90070-X).
- (60) Gonzalez, M. R.; Sharma, S. B.; Chen, D. T.; Dumesic, J. A. *Catal Lett* **1993**, *18*, 183–192, DOI: [10.1007/BF00769437](https://doi.org/10.1007/BF00769437).
- (61) Niphadkar, P. S.; Patil, K. R.; Joshi, P. N. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2011**, *141*, 236–240, DOI: [10.1016/j.micromeso.2010.10.036](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.10.036).
- (62) Guimon, C.; Boreave, A.; Pfister-Guillouzo, G. *Surf. Interface Anal.* **1994**, *22*, 407–411, DOI: [10.1002/sia.740220188](https://doi.org/10.1002/sia.740220188).
- (63) Šepa, J.; Gorte, R. J.; White, D.; Kassab, E.; Allavena, M. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *262*, 321–328, DOI: [10.1016/0009-2614\(96\)01086-X](https://doi.org/10.1016/0009-2614(96)01086-X).
- (64) Biaglow, A. I.; Gorte, R. J.; White, D. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 7135–7137, DOI: [10.1021/j100130a003](https://doi.org/10.1021/j100130a003).
- (65) Šepa, J.; Lee, C.; Gorte, R. J.; White, D.; Kassab, E.; Evleth, E. M.; Jessri, H.; Allavena, M. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 18515–18523, DOI: [10.1021/jp961817a](https://doi.org/10.1021/jp961817a).
- (66) Lunsford, J. H.; Tutunjian, P. N.; Chu, P. J.; Yeh, E. B.; Zalewski, D. J. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 2590–2595, DOI: [10.1021/j100343a068](https://doi.org/10.1021/j100343a068).
- (67) Zheng, A.; Huang, S.-J.; Liu, S.-B.; Deng, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 14889–14901, DOI: [10.1039/C1CP20417C](https://doi.org/10.1039/C1CP20417C).
- (68) Zhao, Q.; Chen, W.-H.; Huang, S.-J.; Wu, Y.-C.; Lee, H.-K.; Liu, S.-B. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 4462–4469, DOI: [10.1021/jp015574k](https://doi.org/10.1021/jp015574k).
- (69) Hunger, M. in *Zeolites and Catalysis*, Čejka, J., Corma, A., Zones, S., Hrsg.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2010, S. 493–546, DOI: [10.1002/9783527630295.ch17](https://doi.org/10.1002/9783527630295.ch17).

- (70) Paukshtis, E. A.; Yurchenko, E. N. *Russ. Chem. Rev.* **1983**, *52*, 242, DOI: [10.1070/RC1983v052n03ABEH002812](https://doi.org/10.1070/RC1983v052n03ABEH002812).
- (71) Chu, Y.; Yu, Z.; Zheng, A.; Fang, H.; Zhang, H.; Huang, S.-J.; Liu, S.-B.; Deng, F. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 7660–7667, DOI: [10.1021/jp200811b](https://doi.org/10.1021/jp200811b).
- (72) Brunner, E.; Karge, H. G.; Pfeifer, H. *Z. Phys. Chem.* **1992**, *176*, 173–183, DOI: [10.1524/zpch.1992.176.Part_2.173](https://doi.org/10.1524/zpch.1992.176.Part_2.173).
- (73) Freude, D.; Hunger, M.; Pfeifer, H. *Z. Phys. Chem.* **1987**, *152*, 171–182, DOI: [10.1524/zpch.1987.152.Part_1_2.171](https://doi.org/10.1524/zpch.1987.152.Part_1_2.171).
- (74) Huang, J.; Jiang, Y.; Reddy Marthala, V. R.; Ooi, Y. S.; Weitkamp, J.; Hunger, M. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2007**, *104*, 129–136, DOI: [10.1016/j.micromeso.2007.01.016](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.01.016).
- (75) Gedat, E.; Schreiber, A.; Findenegg, G. H.; Shenderovich, I.; Limbach, H.-H.; Buntkowsky, G. *Magn. Reson. Chem.* **2001**, *39*, S149–S157, DOI: [10.1002/mrc.932](https://doi.org/10.1002/mrc.932).
- (76) Kemnitz, E.; Groß, U.; Rüdiger, S.; Shekar, C. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4251–4254, DOI: [10.1002/anie.200351278](https://doi.org/10.1002/anie.200351278).
- (77) Kemnitz, E.; Wuttke, S.; Coman, S. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 4773–4794, DOI: [10.1002/ejic.201100539](https://doi.org/10.1002/ejic.201100539).
- (78) Solum, M. S.; Altmann, K. L.; Strohmeier, M.; Berges, D. A.; Zhang, Y.; Facelli, J. C.; Pugmire, R. J.; Grant, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9804–9809, DOI: [10.1021/ja964135+](https://doi.org/10.1021/ja964135+).
- (79) Hu, J. Z.; Kwak, J. H.; Wang, Y.; Hu, M. Y.; Turcu, R. V.; Peden, C. H. F. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 23354–23362, DOI: [10.1021/jp203813f](https://doi.org/10.1021/jp203813f).
- (80) Massiot, D.; Fayon, F.; Capron, M.; King, I.; Le Calvé, S.; Alonso, B.; Durand, J.-O.; Bujoli, B.; Gan, Z.; Hoatson, G. *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40*, 70–76, DOI: [10.1002/mrc.984](https://doi.org/10.1002/mrc.984).
- (81) Limbach, H.-H.; Wehrle, B.; Schlabach, M.; Kendrick, R.; Yannoni, C. S. *J. Magn. Reson. (1969)* **1988**, *77*, 84–100, DOI: [10.1016/0022-2364\(88\)90034-0](https://doi.org/10.1016/0022-2364(88)90034-0).
- (82) Agirrezabal-Telleria, I.; Hemmann, F.; Jäger, C.; Arias, P. L.; Kemnitz, E. *J. Catal.* **2013**, *305*, 81–91, DOI: [10.1016/j.jcat.2013.05.005](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.05.005).

- (83) Agirrezabal-Telleria, I.; Guo, Y.; Hemmann, F.; Arias, P. L.; Kemnitz, E. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, 4, 1357–1368, DOI: [10.1039/C4CY00129J](https://doi.org/10.1039/C4CY00129J).
- (84) Wuttke, S., *Sol-Gel-Synthese und Charakterisierung nanoskopischer Magnesiumfluorid-Phasen*; mbv, Mensch-und-Buch-Verlag: 2009; 179 S.
- (85) Nyquist, R. A., *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, Auflage: Set Only; Academic Press: San Diego, 1971; 495 S.
- (86) Morterra, C.; Magnacca, G.; Bolis, V. *Catal. Today* **2001**, 70, 43–58, DOI: [10.1016/S0920-5861\(01\)00406-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00406-0).
- (87) Noack, J.; Scheurell, K.; Kemnitz, E.; Garcia-Juan, P.; Rau, H.; Lacroix, M.; Eicher, J.; Lintner, B.; Sontheimer, T.; Hofmann, T.; Hegmann, J.; Jahn, R.; Löbmann, P. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 18535–18541, DOI: [10.1039/C2JM33324D](https://doi.org/10.1039/C2JM33324D).
- (88) Chalmers, J. M. in *Handbook of Vibrational Spectroscopy*; John Wiley & Sons, Ltd: 2006, DOI: [10.1002/0470027320.s3101](https://doi.org/10.1002/0470027320.s3101).
- (89) Jentoft, F. C.; Kröhnert, J.; Subbotina, I. R.; Kazansky, V. B. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 5873–5881, DOI: [10.1021/jp4004856](https://doi.org/10.1021/jp4004856).
- (90) Cowley, J. M.; Scott, T. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 105–109, DOI: [10.1021/ja01181a030](https://doi.org/10.1021/ja01181a030).
- (91) Dambournet, D.; Demourgues, A.; Martineau, C.; Pechev, S.; Lhoste, J.; Majimel, J.; Vimont, A.; Lavalley, J.-C.; Legein, C.; Buzaré, J.-Y.; Fayon, F.; Tressaud, A. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 1459–1469, DOI: [10.1021/cm702603b](https://doi.org/10.1021/cm702603b).
- (92) Dambournet, D.; Demourgues, A.; Martineau, C.; Durand, E.; Majimel, J.; Legein, C.; Buzaré, J.-Y.; Fayon, F.; Vimont, A.; Leclerc, H.; Tressaud, A. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 7095–7106, DOI: [10.1021/cm8023617](https://doi.org/10.1021/cm8023617).
- (93) Coman, S. M.; Wuttke, S.; Vimont, A.; Daturi, M.; Kemnitz, E. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 2517–2524, DOI: [10.1002/adsc.200800411](https://doi.org/10.1002/adsc.200800411).
- (94) Hemmann, F. FTIR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen amorpher Aluminiumhydroxidfluoride., 2011.
- (95) König, R., *Lokale Strukturen nanoskopischer Aluminiumalkoxidfluoride und chemisch verwandter kristalliner Verbindungen*, Auflage: 1; disserta Verlag: Hamburg, 2009; 256 S.

- (96) Matsushashi, H.; Motoi, H.; Arata, K. *Catal Lett* **1994**, *26*, 325–328, DOI: [10.1007/BF00810605](https://doi.org/10.1007/BF00810605).
- (97) Jin, F.; Li, Y. *Catal. Today* **2009**, *145*, 101–107, DOI: [10.1016/j.cattod.2008.06.007](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.06.007).
- (98) Da Silva Rocha, K. A.; Robles-Dutenhefner, P. A.; Sousa, E. M. B.; Kozhevnikova, E. F.; Kozhevnikov, I. V.; Gusevskaya, E. V. *Appl. Catal., A* **2007**, *317*, 171–174, DOI: [10.1016/j.apcata.2006.10.019](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.10.019).
- (99) Hemmann, F.; Jaeger, C.; Kemnitz, E. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 56900–56909, DOI: [10.1039/C4RA09477H](https://doi.org/10.1039/C4RA09477H).
- (100) Fuentes, M.; Magraner, J.; De Las Pozas, C.; Roque-Malherbe, R.; Pariente, J. P.; Corma, A. *Appl. Catal.* **1989**, *47*, 367–374, DOI: [10.1016/S0166-9834\(00\)83242-X](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)83242-X).
- (101) Chuah, G. K.; Liu, S. H.; Jaenicke, S.; Harrison, L. J. *J. Catal.* **2001**, *200*, 352–359, DOI: [10.1006/jcat.2001.3208](https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3208).
- (102) Bennett, A. E.; Rienstra, C. M.; Auger, M.; Lakshmi, K. V.; Griffin, R. G. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 6951–6958, DOI: [10.1063/1.470372](https://doi.org/10.1063/1.470372).
- (103) Grant, D. M.; Harris, R. K., *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance, 5 Volume Set*; Wiley: Chichester, 1996; 6490 S.
- (104) Teinz, K. Edelmetallbeladene Aluminiumhydroxidfluoride als neue heterogene Katalysatoren., Diss., Berlin: Humboldt-Universität zu Berlin, 2012.

11 Anhang

11.1 Zusätzliche Abbildungen und Tabellen

Tabelle 11.1: BET-Oberflächen, ermittelt durch Stickstoffsorption, der ungemörserten und gemörserten Probe MgF40.

Probe MgF40	BET-Oberfläche [m ² /g]
ungemörsert	282
gemörsert	300

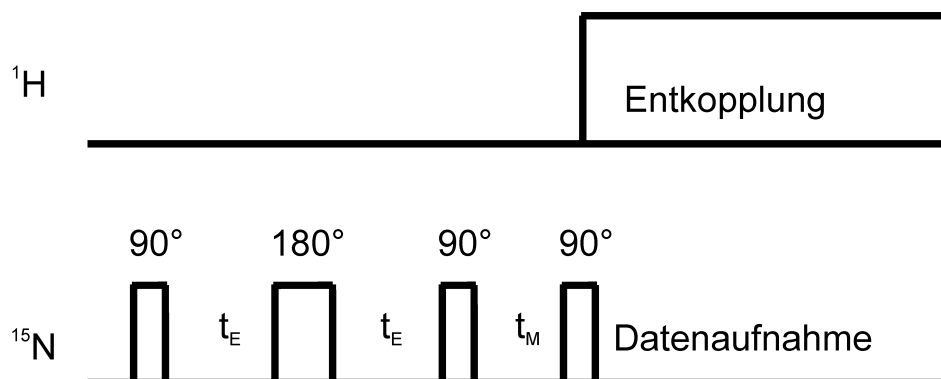


Abbildung 11.1: Die für Probe H verwendete Pulssequenz der Austauschexperimente. Durch die RSEcho-Sequenz im ersten Teil der Pulssequenz werden die stark adsorbierten Pyridinsignale (LZ und BZ) selektiert. Anschließend kommt es im zweiten Teil der Pulssequenz in der Austauschzeit t_M zum Austausch zwischen den verschiedenen Adsorptionszuständen.

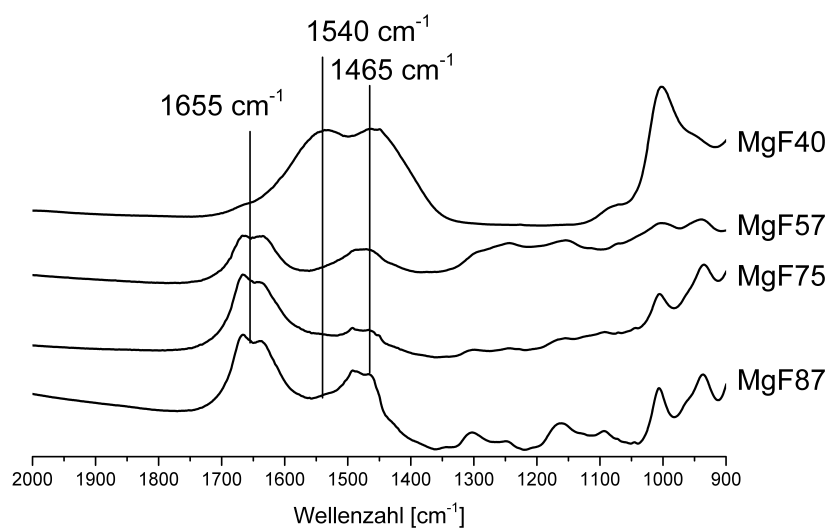


Abbildung 11.2: FTIR-Spektren der vier hydroxylierten Magnesiumfluoride im Bereich zwischen 2000 und 900 cm^{-1} .

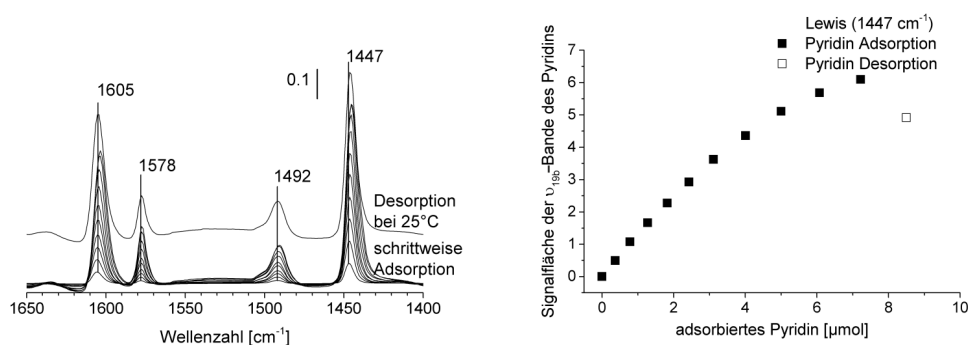


Abbildung 11.3: FTIR-Spektren der schrittweisen Adsorption von Pyridin an gemörsertes MgF40 bei 25 °C, sowie nach der Desorption schwach adsorbierter Pyridinmoleküle bei 25 °C (links). Auftragung der Signalflächen der ν_{19b} -Bande gegen die Menge adsorbierter Pyridinmoleküle (rechts).

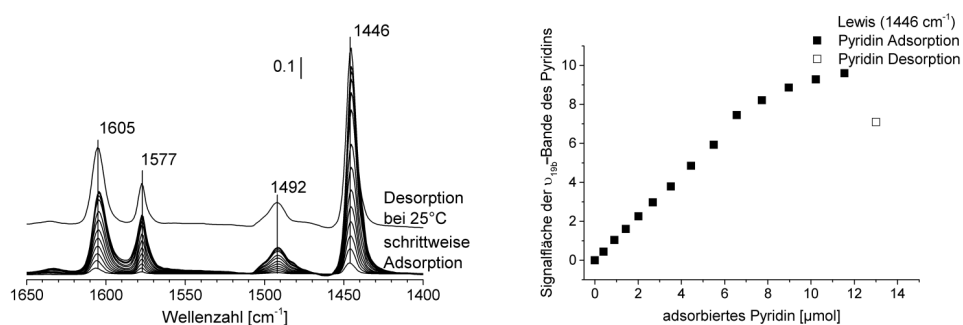


Abbildung 11.4: FTIR-Spektren der schrittweisen Adsorption von Pyridin an gemörsertes MgF75 bei 25 °C, sowie nach der Desorption schwach adsorbierter Pyridinmoleküle bei 25 °C (links). Auftragung der Signalflächen der ν_{19b} -Bande gegen die Menge adsorbierter Pyridinmoleküle (rechts).

Tabelle 11.2: Katalytische Aktivität der Aluminiumhydroxidfluoride nach der Kalzinierung bei 300 °C für 2 h.

Probe	Umsatz an Citronellal [%]	Selektivität zu Isopulegol [%]
AIF45	10	54
AIF57	7	47
AIF75	10	52
AIF87	15	57

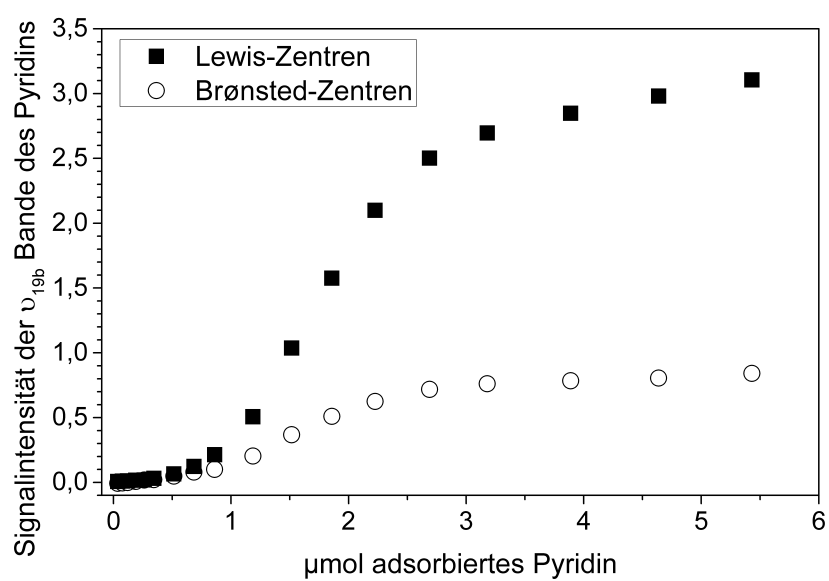


Abbildung 11.5: Signalflächen der ν_{19b} -Schwingungsbanden des Pyridins um 1453 cm^{-1} und 1545 cm^{-1} gegen die adsorbierte Pyridinmenge am AIF87.

Danksagung

Für die Überlassung des interessanten Themas sowie die gewährten Freiheit in der Themengestaltung und die Betreuung bedanke ich mich zuallererst bei meinen beiden Betreuern Prof. Dr. E. Kemnitz und Prof. Dr. C. Jäger.

Bei den beiden Arbeitskreisen von Prof. Kemnitz und Prof. Jäger bedanke ich mich für die angenehme Arbeitsatmosphäre sowie für die fachlichen Diskussionen. Mein besonderer Dank geht in diesem Sinne an Kerstin Scheurell, Thoralf Krahle, Anton Dimitrov und Katharina Teinz, die mich bei der Formulierung von Gedankengängen unterstützten.

Weiterhin danke ich Iker Agirrezabal-Telleria für seine sehr produktive Kooperation beim Verständnis der katalytischen Aktivität der hydroxylierten Magnesiumfluoride.

Nicht vergessen werden soll außerdem Sigrid Bäßler für die Anfertigung von Fluor-Analysen und ihre Unterstützung bei der Durchführung von TPD-Messungen.

Zu guter Letzt danke ich noch allen Freunden und meiner Familie die mich in den letzten drei Jahren der Promotion aber auch schon in der vorangegangenen Studienzeit unterstützten und mit Rat und Tat zur Seite standen.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Auftragung der katalytischen Aktivität eines Katalysators, Umsatz an Edukt und Selektivität zum gewünschten Produkt, gegen die zugesetzte Menge an Katalysatorgift.	8
2.2	Links: FTIR-Spektren der dosierten Adsorption von Pyridin sowie nach vollständiger Beladung mit Pyridin an einem hydroxylierten Magnesiumfluorid MgF57 bei 150 °C. Rechts: Signalflächen der ν_{19b} -Schwingungsbanden um 1447 cm ⁻¹ und 1545 cm ⁻¹ gegen die adsorbierte Pyridinmenge. Außerdem sind die Signalflächen dieser Banden nach der Desorption schwach adsorbierter Pyridinmoleküle gezeigt.	12
2.3	Auftragung von Gleichung (2.4) mit $\frac{dA_{LZ}}{dn} = 1$ und $\frac{dA_{BZ}}{dn} = 0,5$ sowie die dazugehörige Funktion $\epsilon_{LZ}^{\prime 2} + \epsilon_{BZ}^{\prime 2}$ (gepunktete Linie).	14
3.1	Pulsschemata des Kreuzpolarisationsexperiments mit ¹ H-Entkopplung.	19
3.2	Signalintensitäten der Lewis- und Brønsted-Zentren in Abhängigkeit von der Dauer des Kontaktpulses in Kreuzpolarisationsexperimenten.	20
3.3	Pulsschemata der EASY-Methode zur Unterdrückung von Störsignalen in der MAS-NMR-Spektroskopie.	22
3.4	¹⁵ N-EASY-MAS-NMR-Spektrum von Ammoniumchlorid und Pyridin adsorbiert an einem Aluminiumhydroxidfluorid. Das EASY-Spektrum (unten) ist die simple Differenz aus den Spektren von Scan 1 und Scan 2.	23
3.5	Aufbau der Gleichgewichtsmagnetisierung auf Grund der Spin-Gitter-Relaxation.	25

3.6	Pulssequenz der Torchia-Methode zur Messung von T_1 -Zeiten. .	28
3.7	Effekte der Pulse der Pulssequenz der Torchia-Methode auf das Spinsystem sowie der Verlauf der detektierten Signalfächen in Abhängigkeit der Wartezeit τ	29
6.1	^{15}N -EASY-MAS-NMR-Spektren der mit Pyridin beladenen hydroxylierten Magnesiumfluorid-Proben (Probe G geringe Pyridinbeladung; Probe H hohe Pyridinbeladung). Vier Signale werden beobachtet: Pyridin an Brønsted-Zentren (BZ, -175 ppm), an Lewis-Zentren (LZ, -100 ppm), adsorbiert über Wasserstoffbrücken (WB, -88 ppm), und physisorbiertes Pyridin (PP, -49 ppm) - nur in der hoch beladenen Probe H. Für Probe H ist die Simulation der einzelnen Linien gezeigt.	42
6.2	^{15}N -EASY-MAS-NMR-Spektrum (oben) und RSEcho-Spektrum nach zwei Rotorperioden (300 μs) (Mitte) der hoch beladenen Probe H sowie ein 1D-Austauschspektrum (unten) nach einer Austauschzeit t_M von 100 ms.	45
6.3	Integrierte Signalfächen der verschiedenen Pyridinsignale gegen die Austauschzeit in der hoch beladenen Probe H nachdem die LZ- und BZ-Signale mittels rotor-synchronem Echo selektiert wurden. Die gezeigten Fehler entsprechen der doppelten Standardabweichung mehrerer Simulationen. Auf die Darstellung des ebenfalls detektierten PP-Signals wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.	46
6.4	Integrierte Signalfächen der verschiedenen Pyridinsignale gegen die Austauschzeit in der gering beladenen Probe G nachdem die LZ- und BZ-Signale durch Kreuzpolarisation selektiert wurden. Die gezeigten Fehler entsprechen der doppelten Standardabweichung mehrerer Simulationen.	47
6.5	T_1 korrigierte Signalfächen der verschiedenen Pyridinsignale in den Austauschspektren der hoch beladenen Probe H. Die T_1 -Zeit dieser Probe beträgt 0,8 s. Auf die Darstellung des ebenfalls detektierten PP-Signals wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.	49

6.6	T ₁ korrigierte Signalflächen der verschiedenen Pyridinsignale in den Austauschspektren der gering beladenen Probe G. Die T ₁ -Zeit dieser Probe beträgt 5,7 s.	50
7.1	Schematische Darstellung der Oberfläche eines hydroxylierten Magnesiumfluorids. Das Symbol □ bezeichnet ein Lewis-Zentrum.	56
7.2	TPD-IR-Desorptionsspektren von Ammoniak von den vier hydroxylierten Magnesiumfluoriden nachdem Ammoniak an deren Oberfläche adsorbiert wurde.	57
7.3	Pulverdiffraktogramme des hydroxylierten Magnesiumfluorids MgF87 vor und nach der TPD-Messung. *Der scharfe Reflex ist auf den Probenhalter zurückzuführen.	58
7.4	¹⁵ N-EASY-MAS-NMR-Spektren der vier hydroxylierten Magnesiumfluoride nachdem Pyridin an deren Oberfläche adsorbiert wurde. Sowie (unten) die Simulation des Spektrums der Probe MgF87 (gestrichelte Linie: Pyridin adsorbiert über Wasserstoffbrücken (WB); durchgezogene Linie: Pyridin koordiniert an Lewis-Zentren (LZ) oder protoniert an Brønsted-Zentren (BZ)). Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist das Ammoniumchlorid-Signal in einigen Spektren nicht vollständig gezeigt. * Rotationsseitenbanden der Lewis-Zentren	59
7.5	Entwicklung der Signalflächen der verschiedenen Pyridinspezies (LZ: Lewis-Zentren, BZ: Brønsted-Zentren, WB: gebunden über Wasserstoffbrücken) und die Summe aller Signalflächen in Abhängigkeit von der Austauschzeit in den vier hydroxylierten Magnesiumfluoriden.	61
7.6	Reaktionsschemata der Dehydratisierung von Xylose zu Furfural.	64
7.7	Katalytische Aktivität (Viereck: Umsatz an Xylose, Dreieck: Selektivität zu Furfural) der hydroxylierten Magnesiumfluoride in Abhängigkeit von der Konzentration an Pyridin in der Reaktionsmischung.	65

7.8 FTIR-Spektren der schrittweisen Adsorption von Pyridin an ungemörsertes MgF40 bei 25 °C, sowie nach der Desorption schwach adsorbierter Pyridinmoleküle bei 25 °C und 150 °C (links). Auftragung der Signalflächen der ν_{19b} -Bande gegen die Menge adsorbierter Pyridinmoleküle (rechts).	68
7.9 FTIR-Spektren der schrittweisen Adsorption von Pyridin an ungemörsertes MgF57 bei 25 °C, sowie nach der Desorption schwach adsorbierter Pyridinmoleküle bei 25 °C und 150 °C (links). Auftragung der Signalflächen der ν_{19b} -Bande gegen die Menge adsorbierter Pyridinmoleküle (rechts).	68
7.10 FTIR-Spektren der schrittweisen Adsorption von Pyridin an ungemörsertes MgF75 bei 25 °C, sowie nach der Desorption schwach adsorbierter Pyridinmoleküle bei 25 °C und 150 °C (links). Auftragung der Signalflächen der ν_{19b} -Bande gegen die Menge adsorbierter Pyridinmoleküle (rechts).	69
7.11 FTIR-Spektren der schrittweisen Adsorption von Pyridin an ungemörsertes MgF87 bei 25 °C, sowie nach der Desorption schwach adsorbierter Pyridinmoleküle bei 25 °C und 150 °C (links). Auftragung der Signalflächen der ν_{19b} -Bande gegen die Menge adsorbierter Pyridinmoleküle (rechts).	69
7.12 FTIR-Spektren der schrittweisen Adsorption von Pyridin an gemörsertes MgF57 bei 25 °C, sowie nach der Desorption schwach adsorbierter Pyridinmoleküle bei 25 °C (links). Auftragung der Signalflächen der ν_{19b} -Bande gegen die Menge adsorbierter Pyridinmoleküle (rechts). Die Signalflächen der Brønsted-Zentren wurden um den Faktor zehn verstärkt.	72
7.13 FTIR-Spektren der schrittweisen Adsorption von Pyridin an gemörsertes MgF87 bei 25 °C, sowie nach der Desorption schwach adsorbierter Pyridinmoleküle bei 25 °C und 150 °C (links). Auftragung der Signalflächen der ν_{19b} -Bande gegen die Menge adsorbierter Pyridinmoleküle (rechts).	73

7.14 FTIR-Spektren der schrittweisen Adsorption von Pyridin an gemörsertes MgF40 bei 150 °C, sowie nach der Desorption schwach adsorbierter Pyridinmoleküle bei 150 °C (links). Auftragung der Signalflächen der ν_{19b} -Bande gegen die Menge adsorbierter Pyridinmoleküle (rechts).	76
7.15 FTIR-Spektren der schrittweisen Adsorption von Pyridin an gemörsertes MgF57 bei 150 °C, sowie nach der Desorption schwach adsorbierter Pyridinmoleküle bei 150 °C (links). Auftragung der Signalflächen der ν_{19b} -Bande gegen die Menge adsorbierter Pyridinmoleküle (rechts).	76
7.16 FTIR-Spektren der schrittweisen Adsorption von Pyridin an gemörsertes MgF75 bei 150 °C, sowie nach der Desorption schwach adsorbierter Pyridinmoleküle bei 150 °C (links). Auftragung der Signalflächen der ν_{19b} -Bande gegen die Menge adsorbierter Pyridinmoleküle (rechts). Die Signalflächen der Brønsted-Zentren wurden um den Faktor zehn verstärkt.	77
7.17 FTIR-Spektren der schrittweisen Adsorption von Pyridin an gemörsertes MgF87 bei 150 °C, sowie nach der Desorption schwach adsorbierter Pyridinmoleküle bei 150 °C (links). Auftragung der Signalflächen der ν_{19b} -Bande gegen die Menge adsorbierter Pyridinmoleküle (rechts). Die Signalflächen der Brønsted-Zentren wurden um den Faktor zehn verstärkt.	77
7.18 FTIR-Spektren mehrerer Proben des Katalysators MgF75 vor der Pyridinadsorption in gemörsertem und ungemörsertem Zustand (links). Sowie der Bereich der FTIR-Differenzspektren, indem die charakteristischen FTIR-Banden des Pyridins liegen, nachdem in etwa die gleiche Menge Pyridin an dieselben Proben adsorbiert wurde (rechts).	80
7.19 Bestimmte Konzentrationen an sauren Lewis-Zentren mittels ^{15}N -MAS-NMR- und FTIR-Spektroskopie unter verschiedenen Bedingungen. Die gezeigten Fehler entsprechen den Standardabweichungen mehrerer Messungen.	83

7.20 Bestimmte Konzentrationen an sauren Brønsted-Zentren mittels ^{15}N -MAS-NMR- und FTIR-Spektroskopie unter verschiedenen Bedingungen. Die gezeigten Fehler entsprechen den Standardabweichungen mehrerer Messungen.	83
8.1 FTIR-Spektren der vier Aluminiumhydroxidfluoride nach der Adsorption von Pyridin. Die Spektren der Proben AlF57 und AlF45 wurden um den Faktor fünf verstärkt.	92
8.2 TPD-IR-Desorptionsspektren von Ammoniak von den Aluminiumhydroxidfluoriden nach der Adsorption von NH_3 an deren Oberfläche.	92
8.3 ^{15}N -EASY-MAS-NMR-Spektren der Aluminiumhydroxidfluoride nachdem Pyridin an ihrer Oberfläche adsorbiert wurde. Neben Lewis- und Brønsted-Zentren bei -120 ppm und -180 ppm ist das Signal des internen Standards Ammoniumchlorids erkennbar -341 ppm. Die Rotationsseitenbanden der Lewis- (*) und Brønsted-Zentren (+) sind markiert.	94
8.4 Torchia-Spektren der Probe AlF87 bei verschiedenen Wartezeiten (0,01; 4; 10; 20 und 60 s), sowie die simulierten Linien für die Signale der Lewis-Zentren LZ I und II für das Spektrum bei einer Wartezeit von 0,01 s.	96
8.5 Katalytische Aktivität (Umsatz an Citronellal und Selektivität zu Isopulegol) der Aluminiumhydroxidfluoride in Abhängigkeit von der Pyridinkonzentration in der Reaktionsmischung.	99
8.6 Katalytische Aktivität (Umsatz an Citronellal und Selektivität zu Isopulegol) der Aluminiumhydroxidfluoride in Abhängigkeit von der Konzentration an 2,6-Dimethylpyridin in der Reaktionsmischung.	101
8.7 Konzentrationen an sauren Zentren bestimmt durch die drei Methoden ^{15}N -MAS-NMR und SVK mit Pyridin sowie NH_3 -TPD. Die gezeigten Fehler entsprechen der Standardabweichung (SD) mehrerer Messungen (NH_3 -TPD), 1.5 SD mehrerer Simulationen der Spektren (^{15}N -MAS-NMR) oder wurden über die Fehlerfortpflanzung berechnet (SVK mit Pyridin).	103

8.8 Umsätze an Citronellal zu verschiedenen Zeitpunkten nach dem Start der Reaktion von Citronellal zu Isopulegol für die vier Aluminiumhydroxidfluoride und für die Probe AlF75Kat (Kreise). AlF75Kat wurde mit der Reaktionslösung vorbehandelt bevor sie für die Katalyse eingesetzt wurde.	106
8.9 Vergleich der gemessenen Umsatzraten (TOFs) und den mittels ^{15}N -MAS-NMR bestimmten Konzentrationen der drei sauren Zentren in den Aluminiumhydroxidfluoriden (BZ: Brønsted-Zentren; LZ I und LZ II: Lewis-Zentren).	108
11.1 Die für Probe H verwendete Pulssequenz der Austauschexperimente. Durch die RSEcho-Sequenz im ersten Teil der Pulssequenz werden die stark adsorbierten Pyridinsignale (LZ und BZ) selektiert. Anschließend kommt es im zweiten Teil der Pulssequenz in der Austauschzeit t_M zum Austausch zwischen den verschiedenen Adsorptionszuständen.	134
11.2 FTIR-Spektren der vier hydroxylierten Magnesiumfluoride im Bereich zwischen 2000 und 900 cm^{-1}	134
11.3 FTIR-Spektren der schrittweisen Adsorption von Pyridin an gemörsertes MgF40 bei 25°C , sowie nach der Desorption schwach adsorbierter Pyridinmoleküle bei 25°C (links). Auftragung der Signalflächen der ν_{19b} -Bande gegen die Menge adsorbierter Pyridinmoleküle (rechts).	135
11.4 FTIR-Spektren der schrittweisen Adsorption von Pyridin an gemörsertes MgF75 bei 25°C , sowie nach der Desorption schwach adsorbierter Pyridinmoleküle bei 25°C (links). Auftragung der Signalflächen der ν_{19b} -Bande gegen die Menge adsorbierter Pyridinmoleküle (rechts).	135
11.5 Signalflächen der ν_{19b} -Schwingungsbanden des Pyridins um 1453 cm^{-1} und 1545 cm^{-1} gegen die adsorbierte Pyridinmenge am AlF87.	136

Tabellenverzeichnis

2.1 FTIR-Schwingungsbanden [in cm^{-1}] von adsorbierten Pyridinmolekülen an Lewis-Zentren (LZ) und Brønsted-Zentren (BZ) im Bereich zwischen 1700 - 1400 cm^{-1}	10
3.1 Anteil der relaxierten Gleichgewichtsmagnetisierung sowie die Signalfächen von Spektren bei konstanter Messzeit in Abhängigkeit der Pulswiederholzeit. Die Signalfächen wurden auf die Signalfäche des Spektrums bei einer Pulswiederholzeit in der Größenordnung von fünf T_1 normiert.	25
6.1 Positionen der ^{15}N -Signale und relative Konzentrationen an Pyridin in den verschiedenen Adsorptionszuständen in der hoch (H) und gering (G) beladenen Probe der hydroxylierten Magnesiumfluoride.	43
7.1 Konzentrationen an sauren Zentren in den hydroxylierten Magnesiumfluoriden, die mittels NH_3 -TPD sowie ^{15}N -MAS-NMR und SVK mit Pyridin als Sondenmolekül ermittelt wurden. Die Fehler entsprechen der Standardabweichung mehrerer Messungen (^{15}N -MAS-NMR) oder wurden über die Fehlerfortpflanzung berechnet (SVK).	63
7.2 Berechnete molare Extinktionskoeffizienten der ν_{19b} -Banden von Pyridinmolekülen koordiniert an Lewis-Zentren (ϵ'_{LZ}) und protonierten Pyridinmolekülen an Brønsted-Zentren (ϵ'_{BZ}) sowie die Konzentrationen an Lewis- (LZ) und Brønsted-Zentren (BZ) in den ungemörserten hydroxylierten Magnesiumfluoriden. Jeder der Katalysatoren wurde mehrfach untersucht.	71

7.3	Berechnete molare Extinktionskoeffizienten der ν_{19b} -Banden von Pyridinmolekülen koordiniert an Lewis-Zentren (ϵ'_{LZ}) und protonierten Pyridinmolekülen an Brønsted-Zentren (ϵ'_{BZ}) sowie die Konzentrationen an Lewis- (LZ) und Brønsted-Zentren (BZ) in den gemörserten hydroxylierten Magnesiumfluoriden. Jeder der Katalysatoren wurde mehrfach untersucht.	74
7.4	Berechnete molare Extinktionskoeffizienten der ν_{19b} -Banden von Pyridinmolekülen koordiniert an Lewis-Zentren (ϵ'_{LZ}) und protonierten Pyridinmolekülen an Brønsted-Zentren (ϵ'_{BZ}) sowie die Konzentrationen an Lewis- (LZ) und Brønsted-Zentren (BZ) in den gemörserten hydroxylierten Magnesiumfluoriden bei erhöhter Adsorptionstemperatur (150 °C).	78
8.1	Durch Stickstoffsorption ermittelte BET-Oberflächen der Aluminiumhydroxidfluoride.	90
8.2	Konzentrationen an sauren Zentren in den Aluminiumhydroxidfluoriden, die mittels der drei Methoden NH_3 -TPD, ^{15}N -MAS-NMR mit Pyridin sowie SVK mit Pyridin und 2,6-Dimethylpyridin ermittelt wurden. Die Fehler entsprechen der Standardabweichung (SD) mehrerer Messungen (NH_3 -TPD), 1.5 SD mehrerer Simulationen der Spektren (^{15}N -MAS-NMR) oder wurden über die Fehlerfortpflanzung berechnet (SVK). . . .	98
10.1	Parameter des für die Trennung der Reaktionsprodukte des Citronellal verwendeten Gaschromatographieprogramms.	123
11.1	BET-Oberflächen, ermittelt durch Stickstoffsorption, der ungemörserten und gemörserten Probe MgF40.	133
11.2	Katalytische Aktivität der Aluminiumhydroxidfluoride nach der Kalzinierung bei 300 °C für 2 h.	135